PCT WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED IN ACCORDANCE WITH THE INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) **International patent classification[6]:**
B01J 19/00, 8/06, 35/04 **A1**

(11) **International publication number: WO 99/41005**

(43) **International publication date:** August 19, 1999

(21) **International reference number:** PCT/EP99/00902

(22) **International application date:** February 11, 1999

(30) **Priority dates:**
198 05 719.9 February 12, 1998 DE
198 55 894.5 December 3, 1998 DE

(71) **Applicant** *(for all designated countries except the US):*
BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) **Inventors; and**
(75) **Inventors/applicants** *(for US only):* Hartmut HIBST [DE/DE]; Branichstrasse 23, D-69198 Schriesheim (DE). Andreas TENTEN [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikamer (DE). Dirk DEMUTH [DE/DE]; Friedrichring 14, D-68161 Mannheim (DE). Ferdi SCHUETH [DE/DE]; Dalbigsbergstrasse 24, D-61440 Oberusel (DE)

(74) **Attorney:** Günter ISENBRUCK; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE)

(81) **Designated countries:** AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

Published

With an international search report.
Prior to the expiration of the deadline that is permitted for changes in the claims; publication will be repeated in the event that changes arise.

(54) **Title:** METHOD FOR THE COMBINATORIAL PRODUCTION AND TESTING OF HETEROGENEOUS CATALYSTS

(57) **Summary** [translator: please refer also to the differently worded Abstract in British English]

The array, which comprises heterogeneous catalysts and/or their precursors, is assembled from an object that preferably has parallel continuous channels and in which at least n channels contain n different heterogeneous catalysts and/or their precursors, whereby n has the value 2 or, preferably, 10 or, particularly preferably, 100 or, especially, 1,000 or, specifically, 10,000.

Method for the combinatorial production and testing of heterogeneous catalysts

The invention relates to a method for the combinatorial production and testing of heterogeneous catalysts and the catalysts that are obtained in accordance with this method.

Alongside classical chemistry, which is directed toward the synthesis and examination of individual substances, so-called combinatorial chemistry has been developed for the production and examination of new chemical compounds. In this connection, a plurality of reactants were first reacted in a synthesis procedure using the single reaction vessel technique and then they are examined in regard to whether the reaction mixture that is formed exhibited the desired properties, e.g. pharmacological activity. If activity was found for such a reaction mixture, then the specific substance in the reaction mixture that was responsible for the activity would have to be determined in an additional step. In addition to the high cost of determining the actual active compound, it was also difficult to rule out undesired secondary reactions with a plurality of reactants.

In another approach to combinatorial synthesis, the synthesis of a plurality of compounds takes place by means of the controlled addition and reaction of a series of reactants in a plurality of different reaction vessels. In the case of this method, a reaction product is preferably present in each reaction vessel so that in the event of pharmacological activity of a mixture being found, for example, the starting substances that were used for its production are known immediately.

In addition to the initial applications of this specific combinatorial method of synthesis in the search for new pharmacologically active substances, an expansion of the method of synthesis has recently taken place to include low molecular organic compounds as well as organic and inorganic catalysts.

The production of organic catalysts by combinatorial methods has been described in the article by F.M. Menger et al., "Phosphatase Catalysis Developed via Combinatorial Organic Chemistry", J. Org. Chem. 1995, 60, pages 6666 through 6667. Eight different functionalized carboxylic acids were linked to a polyallylamine via amide bonds. In addition, various metal ions were linked to the polymer as a result of complex formation. The polymers that were obtained were then examined in terms of their phosphatase activity. A description is not given of whether the catalysts were obtained using an automated production method. A description is given only of the production of the individual catalysts.

The combinatorial production and testing of polyoxometalates for the aerobic oxidation of tetrahydrothiophene is described in the article by C.L. Hill and R.D. Gall, "The first combinatorially prepared and evaluated inorganic catalysts. Polyoxometalates for the aerobic oxidation of the mustard analog tetrahydrothiophene (THT)", J. Mol. Catalysis A: Chemical 114 (1996), pages 103 through 111. The polyoxometalates were produced by mixing together different proportions of solutions of metal salts that correspond to the desired metals. Tungstate solutions, molybdate solutions and vanadate solutions were produced for this purpose along with a solution of sodium hydrogenphosphate. After adding the corresponding solutions, the pH value was adjusted to a predetermined value and a reaction was brought about. The catalysts that were obtained were used in dissolved form for the reaction. A description is not given of whether the production of the catalysts took place in an automated manner.

Methods for the controlled apportionment of different quantities of various liquid reactants in an array of reaction vessels, which can resemble a spot-test plate, for example, have been described in US 5,449,754. For this purpose, the pressure head of an ink jet printer that is connected to stock solutions of the reactants is moved over the array with the help of an XY positioner and the release of the liquids is controlled by a computer.

The investigation of combinatorially produced libraries of heterogeneous catalysts by means of an IR examination has been described in the article by F.C. Moathes et al., "Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts", Ind. Chem. Res. 1996, 35, pages 4801 through 4803. The catalysts comprised different metal elements that had been applied to aluminum oxide. They were examined in terms of their catalytic activity in the oxidation of hydrogen. The individual catalysts were produced by soaking aluminum oxide pellets in the corresponding metal salt solutions and then drying and calcining them. No indication is given in this connection of whether their production took place in an automated manner.

The different pellets were deposited at predetermined places on a carrier and then they were contacted with hydrogen under reaction conditions. In the event of catalytic activity, the catalyst became heated and the degree of heating was measured with the help of an infrared camera. As a result, it was possible to ascertain the active catalysts.

The production, by means of combinatorial methods, of metal surfaces with different compositions has been described in the article by B.E. Baker et al., "Solution-Based Assembly of Metal Surfaces by Combinatorial Methods", J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, pages 8721 through 8722. For this purpose, a silane-coated glass plate is immersed at a predetermined velocity in a colloidal gold solution so that a gold distribution gradient is produced on the substrate. After removing and drying the plate, it is rotated through 90° and immersed in a solution of silver ions so that a further concentration gradient is produced on the plate. A continuous change is produced in the composition of the surface.

X.-D. Xiang et al., "A Combinatorial Approach for Materials Discovery", Science 268 (1995), pages 1738 through 1740, describe the production of BiSrCaCuO and YBaCuO superconducting films on substrates, whereby a combinatorial array of different metal compositions is obtained by means of physical masking methods and vapor deposition techniques for depositing the corresponding metals. After calcining, different compositions are present at various positions of the array and they can be examined by means of microprobes in terms of their conductivity, for example.

In addition to the production of such superconductor arrays, WO 96/11878 also describes the production of zeolite materials, whereby the quantities that are necessary in each case from several metal salt solutions are apportioned, without prior mixing, onto a type of spot-test plate by means of an ink jet, whereby precipitation occurs via the addition of the last solution. The production of BSCCO superconductors can also take place via the separate apportionment of individual solutions of the nitrates of the required metals by spraying onto a type of spot-test plate together with subsequent heating.

Different heterogeneous catalysts can be produced with these known methods. However, testing the catalysts is expensive and often cannot take place under realistic conditions, e.g. with the required dwell times of the reactants at the catalyst, since the catalysts are present, for example, on a larger carrier, which is generally constructed with a flat configuration, and this has to be supplied with the gas mixture that is to be reacted, for example.

The objective of the present invention is the provision of a method for the production of arrays that comprise inorganic heterogeneous catalysts or their precursors and in which the catalysts that are obtained can be tested at lower cost and under conditions that are similar to those of a large scale industrial process. In addition, the disadvantages of the existing systems are to be avoided. The corresponding arrays are also to be provided.

In accordance with the invention, the objective is accomplished by the provision of an array that preferably comprises inorganic heterogeneous catalysts and/or their precursors and are assembled from an object that preferably has parallel continuous channels in which at least n channels contain n different, preferably inorganic, heterogeneous catalysts and/or their precursors, whereby n has the value 2 or, preferably, 10 or, particularly preferably, 100 or, especially, 1,000 or, specifically, 10,000.

In accordance with one form of embodiment of the invention, the object in this connection is a heat exchanger or a reactor with a bank of tubes and the channels are tubes.

In accordance with a further form of embodiment of the invention, the object comprises a block of solid material that exhibits the channels in the form of bore-holes, for example.

The heterogeneous catalysts and/or their precursors in this case are preferably full catalysts or carrier catalysts and/or their precursors and are present in the form of a charge of the catalyst, a tube wall coating or an auxiliary carrier coating.

In this connection, the term "array that comprises inorganic heterogeneous catalysts or their precursors" designates an arrangement of different inorganic heterogeneous catalysts or their precursors on predetermined regions of an object that are spatially separated from one another, preferably an object with continuous parallel channels and, preferably, a reactor that comprises a bank of tubes or a heat exchanger. The geometrical arrangement of the individual regions relative to one another can be selected freely in this regard. For example, the regions can be arranged in the form of a row (quasi one-dimensional) or in the form of a chessboard pattern (quasi two-dimensional). In the case of an object with continuous parallel channels, preferably a heat exchanger or a reactor with a plurality of tubes that are parallel to one another, the arrangement will become clear on considering a cross-sectional surface perpendicular to the longitudinal axis of the tubes: a surface is formed in which the individual tube cross-sections reproduce regions that are at different distances from one another. The regions or tubes can also be present in densely packed form - e.g. for tubes with a circular cross-section - so that different rows of regions are arranged in a displaced manner relative to one another.

The term "object" describes a three-dimensional entity which has a plurality of continuous channels (at least n). The channels thereby connect two surface regions of the object and pass through the object. It is preferable that the channels are, in essence, parallel to one another or, preferably, completely parallel to one another. In this connection, the object can be assembled from one or several materials and can be solid or hollow. It can have any suitable geometrical shape. It preferably has two surfaces that are parallel to one another, whereby an opening for the channels is located in each of them. In this regard, the channels are preferably oriented perpendicularly to these surfaces. An example of such an object is a rectangular parallelepiped or cylinder in which the channels run between two parallel surfaces. However, a plurality of similar geometries is also conceivable.

The term "channel" describes a connection, which passes through the object, that links two openings that are present at the surface of the object, whereby the openings permit a fluid to pass through the object, for example. The channel can have any desired geometry in this regard. It can have a cross-sectional area that varies over the length of the channel or, preferably, a constant cross-sectional area of the channel. The channel cross-section can have an oval, circular or polygonal periphery with linear or curved connections between the corners of the polygon, for example. A circular or equilateral polygonal cross-section is preferred. It is preferable that all the channels in the object have the same geometry (cross-section and length) and that they run parallel to one another.

The terms "reactor with a bank of tubes" and "heat exchanger" describe composite parallel arrangements of a plurality of channels in the form of tubes, whereby the tubes can have any desired cross-section. The tubes are arranged in a fixed spatial relationship to one another and are preferably oriented in a spatially separated manner relative to one another; they are also preferably surrounded by a casing that envelopes all the tubes. As a result, a heating or cooling medium can be led through the casing so that all the tubes are thermostatically regulated in a uniform manner.

The term "block that comprises a solid material" describes an object that comprises a solid material (which, in turn, can be assembled from one or more starting materials) that exhibits channels, e.g. in the form of bore-holes. The geometry of the channels (bore-holes) can be selected freely in this regard as is generally described above for the channels. The channels (bore-holes) do not have to be introduced by drilling but, rather, they can also be left open, e.g. during the molding of the solid object/block via the extrusion of an organic and/or inorganic molding composition, for example (e.g. by means of an appropriate nozzle geometry during extrusion). In contrast to heat exchangers or reactors with a bank of tubes, the space between the channels in the object is always filled with the solid material in the case of a block. The block is preferably assembled from one or more metals.

The term "predetermined" signifies that, for example, a series of different catalysts or catalyst precursors is introduced into a heat exchanger or reactor with a bank of tubes in such a way that the assignment of the different catalysts or catalyst precursors to the individual tubes is recorded and can be recalled subsequently, e.g. for determining the activity, selectivity and/or long-term stability of the individual catalysts in order to permit the unambiguous assignment of the measured values to particular catalyst compositions. The production and distribution of the catalysts or their precursors in the different tubes of the reactor with a bank of tubes preferably takes place in a computer-controlled manner, whereby the composition of a catalyst and the position of the tube in the reactor with a bank of tubes (into which the catalyst or catalyst precursor is introduced) are stored in the computer in each case and can be recalled subsequently. The term "predetermined" thus serves for providing a distinction relative to a random or statistical distribution of the generally different catalysts or catalyst precursors in the tubes of a reactor with a bank of tubes.

The production of the arrays in accordance with the invention, which preferably comprise inorganic heterogeneous catalysts and/or their precursors, can take place using different methods:

Method a comprises the following steps:

a1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or elemental compounds of the elements that are present in the catalyst and/or catalyst precursor, and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

a2) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the solutions, emulsions and/or dispersions;

a3) simultaneously or sequentially coating the channels of the object with the solutions, emulsions and/or dispersions, whereby a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is introduced into each channel in order to obtain a predetermined composition; and

a4) optionally heating the coated object, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

Method b comprises the following steps:

b1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or elemental compounds of the elements that are present in the catalyst an/or catalyst precursor, and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

b2) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the solutions, emulsions and/or dispersions;

b3) simultaneously or sequentially coating the catalyst carriers that are present in the channels of the object, with the solutions, emulsions and/or dispersions, whereby a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is introduced into each channel in order to obtain a predetermined composition on the catalyst carriers; and

b4) optionally heating the coated object with the coated catalyst carriers in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

Method c comprises the following steps:

c1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or elemental compounds of the chemical elements that are present in the catalyst and/or catalyst precursor, and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

c2) mixing together the predetermined quantities of the solutions, emulsions and/or dispersions and, optionally, precipitation aids in one or several reaction vessels that are operated in parallel;

c3) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the mixture(s) that is/are obtained;

c4) coating one or several predetermined channels of the object with the mixture or with several mixtures;

c5) repeating steps c2) through c4) for other channels of the object until the channels have been coated with the predetermined catalyst compositions and/or catalyst precursor compositions in question;

c6) optionally heating the coated object, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

The method preferably comprises the following steps:

c1) the production of solutions of elemental compounds of the chemical elements, other than oxygen, that are present in the catalyst and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

c2) mixing together predetermined quantities of the solutions or, as the case may be, dispersions and, optionally, precipitation aids in one or several reaction vessels, which are operated in parallel, together with precipitation of the chemical elements that are present in the catalyst;

c3) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the suspension that is obtained;

c4) coating one or several predetermined tubes of the heat exchanger or reactor with a bank of tubes via the suspension;

c5) repeating steps c2) through c4) for different tubes of the heat exchanger or reactor with a bank of tubes until the tubes have been coated with the predetermined catalyst compositions;

c6) heating the coated heat exchanger or reactor with a bank of tubes, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts.

Method d comprises the following steps:

d1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or elemental compounds of the chemical elements that are present in the catalyst and/or catalyst precursor, and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

d2) mixing together predetermined quantities of the solutions, emulsions and/or dispersions and, optionally, precipitation aids in one or several reaction vessels that are operated in parallel;

d3) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the mixture(s) that is/are obtained;

d4) coating the catalyst carriers that are present in one or several predetermined channels of the object, with the mixture or one or several of the mixtures;

d5) repeating steps d2) through d4) for other catalyst carriers in the channels of the object (i.e., in general, the as yet uncoated catalyst carriers in the channels of the object) until the catalyst carriers, which are in the channels of the object (and preferably all these catalyst carriers), have been coated with the predetermined catalyst compositions and/or catalyst precursor compositions in question (whereby these are generally different from one another);

d6) optionally heating the object with the coated catalyst carriers in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

In this connection, the adhesion capacity of the channels (e.g. the internal surface of the tubes) of the object or the catalyst carrier can be increased prior to coating by chemical, physical or mechanical pretreatment of the internal walls of the channels (e.g. internal tubes) or the catalyst carrier or by applying an adhesion-promoting layer. This applies especially to methods a) and c) or, respectively, b) and d).

Method e comprises the following steps:

e1) the production of different heterogeneous catalysts and/or their precursors in the form of full catalysts with a predetermined composition;

e2) supplying, in each case, one or several predetermined channels of the object (whereby these have been safeguarded to prevent the heterogeneous catalysts from falling out again) with, in each case, one or several of the heterogeneous catalysts and/or their precursors with a predetermined composition;

e3) optionally heating the object with the heterogeneous catalysts and/or their precursors in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

Method f comprises the following steps:

f1) coating and optionally heating predetermined catalyst carriers outside of the object for the production of predetermined carrier catalysts of defined type in the above methods b) or, respectively, d);

f2) introducing the carrier catalysts into predetermined channels of the object;

f3) optionally heating the filled object, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts.

In this connection, the external shape of the carrier catalysts corresponds, at least in essence and approximately or preferably completely, to the shape of the interior of the channels in the object.

The invention also relates to inorganic heterogeneous catalyst arrays that are obtainable in accordance with one of the above methods. The arrays can also be produced by any desired combination of the above methods.

The methods are suitable for the production of a plurality of catalyst systems such as those that are described, for example, in the publication by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, editors, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997.

In addition, the invention relates to a method g) for the determination of the catalytic properties (especially the activity, selectivity and/or long-term stability) of the catalysts, which are described above and below, in an array that has been described, whereby the method comprises the following steps:

g1) optionally activating the catalysts in the object;

g2) thermostatically regulating the object to the desired reaction temperature;

g3) leading a fluid reactant or a fluid reaction mixture through (one, several or all) of the channels of the object;

g4) removing (preferably separately) the reacted fluids from individual or several integrated channels of the object;

g5) analyzing (preferably separately) the reacted fluids that have been removed;

g6) optionally evaluating the analytical results of several analyses on a comparative basis.

A preferred variant of the method is characterized by the feature that steps g3) through g6) are carried out sequentially for several different fluid reactants or fluid reaction mixtures after the thermostatic regulation of the object to an initial reaction temperature in step g2), whereby a rinsing step using a rinsing gas can be inserted in each case and then the object can be thermostatically regulated to a second reaction temperature and the above reactions can be repeated at this temperature.

The gas stream that is collected from the entire array, can be analyzed at the beginning of the analysis in order to detect whether a reaction had actually taken place. After this, the materials that are removed from the individual tubes or from several tubes can be analyzed in the case where a reaction has taken place in order to ascertain the optimum catalyst with a minimum number of analytical procedures.

Individual tubes or several tubes or all the tubes integrated together can have fluid passed through them.

The fluid reactant or fluid reaction mixture is preferably a gas or a mixture of gases.

The invention permits automated production and catalytic testing for the purpose of mass screening heterogeneous catalysts for chemical reactions, especially reactions in the gas phase and, quite especially, partial oxidation reactions of hydrocarbons in the gas phase by means of molecular oxygen (gas phase oxidation reactions).

Suitable reactions or, as the case may be, transformations that can be examined are described in the publication by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, editors, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997. Examples of suitable reactions are primarily listed in sections 1, 2, 3 and 4 in volumes 4 and 5 in this literature.

Examples of suitable reactions are the decomposition of nitrogen oxides, the synthesis of ammonia, the oxidation of ammonia, the oxidation of hydrogen sulfide to give sulfur, the oxidation of sulfur dioxide, the direct synthesis of methylchlorosilanes, the refining of oil, the oxidative coupling of methane, the synthesis of methanol, the hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide, the conversion of methanol into hydrocarbons, catalytic reforming, catalytic cracking and hydrocracking, the gasification and liquefaction of coal, fuel cells, heterogenous photocatalysis, the synthesis of MTBE and TAME, isomerization reactions, alkylation reactions, aromatization reactions, dehydrogenation reactions, hydrogenation reactions, hydroformylation reactions, selective or partial oxidation reactions, amination reactions, halogenation reactions, nucleophilic aromatic substitution reactions, addition and elimination reactions, oligomerization reactions and metathesis, polymerization reactions, enantioselective catalysis and biocatalytic reactions.

The invention will be illustrated in more detail below on the basis of preferred forms of embodiment.

Production of the inorganic heterogeneous catalyst arrays

First of all, two or more or, preferably, 10 or more or, particularly preferably, 100 or more, or especially, 1,000 or more or, specifically, 10,000 or more liquid starting mixtures (designated mixtures in the following sections) are produced that contain selected chemical elements of the Periodic System in the form of solutions, emulsions and/or, preferably, suspensions (dispersions), whereby the mixtures that are produced generally differ in terms of their chemical composition or concentration. Several mixtures of the same composition can be used in order to check reproducibility.

The liquid mixtures generally contain a liquid chemical component that is used as a solvent, an emulsification aid or a dispersion aid for the additional components of the mixture. Organic solvents, emulsification aids and/or water (preferably water) are used as solvents or dispersing aids.

Apart from the chemical elements of the solvent or dispersing aid, the liquid mixtures contain one or more or, preferably, 2 or more or, especially preferably, 3 or more chemical elements, whereby not more than 50 different chemical elements are generally contained therein in a quantity of more than 1% by weight in each case, however. The chemical elements are preferably present in the mixtures in the form of a very intimate mixture, e.g. they are present in the form of a mixture comprising different miscible solutions, finely dispersed emulsions with a small droplet size and/or, preferably, in the form of a suspension (dispersion) that contains the chemical elements in question in the form, generally, of a finely divided precipitate, e.g. in the form of a chemical mixed precipitate. The use of sols and gels has also proven to be especially

valuable, particularly those that contain the chemical elements in question in the form of a largely homogeneous distribution and preferably those that exhibit favorable adhesion characteristics and flow characteristics in the subsequent coating process. In principle, the elements themselves (whereby these are preferably in finely divided form) can be considered as the starting compounds for the selected chemical elements along with all compounds that contain the selected chemical elements in a suitable way, such as oxides, hydroxides, oxide-hydroxides and inorganic salts (preferably nitrates, carbonates, acetates and oxalates), organometallic compounds, alkoxides, etc. The starting compounds in question can be used in solid form or in the form of solutions, emulsions and/or suspensions.

Preferred elemental compounds, especially those of catalytically active metals, are water-soluble oxides, hydroxides or salts of organic or inorganic acids. The active metals are preferably found in the subgroups of the Periodic System of the Elements, e.g. in the 5th and 6th subgroups for oxidation catalysts and in the platinum group for hydrogenation catalysts. The method in accordance with the invention also permits the screening of (atypical) elements that were not previously regarded as being catalytically active, especially metals or metal oxides.

In addition, the liquid mixture can contain further compounds which influence the adhesion properties and the flow characteristics of the liquid mixture on the interior of the channels or, as the case may be, the interior of the tubes or the catalyst carriers that are to be coated, and hence also the coating properties of the liquid mixture. Mention may be made in this connection of ethylene glycol or glycerine, for example, as described in DE-A 4 442 346, or maleic acid copolymers, for example, as organic compounds, and SiO_2, organo-Si compounds, for example, or the siloxanes as inorganic compounds.

In addition, the mixtures can also contain known inorganic carrier materials, such as Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, Y_2O_3, TiO_2, active carbon, MgO, SiC or Si_3N_4, that generally increase the surface area, which is accessible to catalysis, of the catalytically active chemical elements that are contained in the mixture and that are additionally capable of influencing the catalytic properties of the active compositions that are obtained, and that also influence the adhesion and flow properties of the mixture that is obtained. As a rule, coatings are obtained in this connection that preferably contain oxide-type, nitride-type or carbide-type carrier materials in addition to the actual catalytic material. During the mixing of the components or during the subsequent heating of the coating, the designated carrier material can undergo reactions (including reactions with the chemical elements that are additionally added) to give a new solid material.

In addition, the mixtures that are used can also contain an inorganic and/or organic binder or binder system that stabilizes the mixture that is used. Binders or binder systems that are suitable for this contain, for example, metal salts, metal oxides, metal oxide-hydroxides, metal oxide-hydroxide/phosphates and/or eutectic compounds that melt at the temperature at which the catalyst is used.

The mixture can also be adjusted to a defined pH range by adding acids and/or bases. Suspensions with a neutral pH are used in many cases. For this purpose, the mixture can advantageously be adjusted to a pH value between 5 and 9 or, preferably, between 6 and 8. Special results can be achieved with the method in accordance with the invention if the mixture has a high proportion of solids amounting to up to 95% by weight or, preferably, 50 to 80% by weight, together with a low viscosity. In the case of insufficient precipitation, auxiliary precipitating agents such as ammonia can be added.

In a preferred form of embodiment of the invention, the mixture is stirred after and also, in general, during its production; its flow characteristics are measured continuously, though at least at the end of its production. This can take place, for example, by measuring the current that is consumed by the stirring unit. The viscosity of the suspension can be adjusted with the help of this measurement in such a way, for example, by adding further solvents or thickeners, that optimal adhesion, layer thickness and layer thickness uniformity are generated on the internal wall of the tube or auxiliary carrier (catalyst carrier) that is to be coated.

The invention is not basically restricted to any particular catalyst material or catalyst compositions. The production of the mixture can take place in parallel or sequentially and it generally takes place in an automated manner, for example, with the help of an automatic pipette-type dispensing device or pipette-type dispensing robot or even an ink jet method as described, for example, in US 5,449,754.

In order to coat the tubes of the heat exchanger or the reactor with a bank of tubes in accordance with variant a) of the method, solutions, emulsions or suspensions of individual elements or elemental compounds can be introduced into the tubes either separately from one another but at the same time, or sequentially. Their simultaneous introduction can take place, for example, with the help of a modified ink jet system (ink jet printer pressure head) that contains separate supply lines for the individual solutions, emulsions or suspensions and which permits simultaneous spraying. Variant b of the method is preferred to this variant a and is carried out, in particular, as follows.

Solutions, emulsions and/or suspensions of the necessary elements are first produced in separate vessels in order to produce the catalysts or their precursors. These are often metal salt solutions, for example, nitrates. The necessary quantities for the production of a catalyst or catalyst precursor are transferred from the separate solutions, in the desired ratio of quantities, to a small separate reaction container in which intensive mixing of the components takes place. The addition can take place, for example, with the help of pipette-type automatic dispensing devices or ink jet systems. Reaction or precipitation of the components can take place when mixing the components together. If required, precipitation can be brought about, or completed, with the help

of precipitating agents, such as ammonia, so that a suspension of the mixed catalyst precursor material is often present.

Since the suspension is required to have a suitable viscosity in order that it can be introduced and distributed in a tube of the reactor with a bank of tubes in such a way that the distribution of the catalyst or catalyst precursor takes place as uniformly as possible and mostly in a firmly adhering manner on the internal wall of the tube, a suitable viscosity of the suspension as described above can be set up in a controlled manner via further additives to give the desired value, if necessary. The removal of the suspension from the reaction container can thereby take place , for example, by means of pipettes and distribution in the tube can take place by injecting or spraying as described above. The reaction container can be completely of partially emptied in this regard. Several reaction containers can be operated in parallel or, after partial emptying, a reaction container can be filled with other components in order to obtain a modified composition.

Coating with the mixtures that have been produced preferably takes place, via an injection method, onto different parts of a tube reactor or heat exchanger, especially metallic ones, and, especially, onto the internal tube walls of the (preferably metallic) reaction tubes of a reactor with a bank of tubes to give a 10 to 2,000 μm thick layer, whereby every tube is generally coated with a mixture of different composition (several mixtures of the same composition can also be used in several tubes in order to check reproducibility).

In order to check layer thickness effects (such as transportation effects), the same catalyst compositions with different layer thicknesses can also be applied to different tubes.

In a further variant of the invention, use is made of auxiliary carriers (preferably metallic or ceramic tubes) that have been coated with the liquid mixture after or, preferably, before their insertion into the reaction tubes of a reactor with a bank of tubes.

Tubes with any desired cross-section can be used in this way as auxiliary carriers. They are preferably circular. The material of the auxiliary carriers can be selected freely; for example, the auxiliary carriers can comprise glass, metal, ceramics such as glass ceramics, active carbon, graphite or sintered quartz. The material can be sintered in compact or in porous form in this regard. The tubes can also be segmented such that several channels that are preferably parallel to one another extend parallel to the longitudinal axis of several tubes. The cross-section of such tubes can resemble, for example, a wheel with spokes. An external tube and an internal tube can also be connected by a plurality of continuous spokes. The number of spokes can be selected freely in this regard.

The auxiliary carriers can also be solid when used as the porous material provided that they preferably have a high porosity. For example, they can comprise foams that have been assembled

from the above-mentioned materials. The solid objects can have any desired shape. Suitable shapes are, for example, cylinders, cones, disks, sheets, etc.

Suitable auxiliary carriers are supplied, for example, in the form of sintered filters by ROBU Glasfilter-Geräte GmbH, D-57644 Hattert; in the form of tubular membranes for cross-flow filtration by PoroCer Keramikmembranen GmbH, D-07629 Hermsdorf; in the form of ceramic tubular membranes for cross-flow filtration by Tami Deutschland GmbH, D-07629 Hermsdorf/Thür.; and in the form of RETICEL ceramics by Hi-Tech Ceramics, a Vesuvius Group Company, Alfred, NY 14802, USA. Other products from other suppliers can also be used as well, of course.

Examples of porous metal auxiliary carriers are sintered metals, metal fabrics, knitted metal fabrics, metal felts or metal nets. Because of their thermal conductivity, it is precisely the metals that offer big advantages from a reaction technical standpoint, especially if large quantities of heat have to be dissipated or exact temperature control is necessary.

Suitable porous active carbon and graphite auxiliary carriers are known.

The production of the arrays in accordance with the invention with the help of such auxiliary carriers preferably takes place in accordance with method f) as has been describe above. In this connection, the auxiliary carriers are preferably coated outside of the object and are heated if required. After the introduction of the carrier catalysts that have been produced in this way into predetermined channels in the object, the filled object is optionally heated in order to dry the catalysts and, optionally, to sinter or calcine them. The carrier catalysts that have been described above can thereby contain the auxiliary carriers as catalyst carriers.

The coating of the objects or, as the case may be, of the preferred heat exchanger will be illustrated in more detail below.

The parts of the preferably metallic heat exchanger, which were coated beforehand with the liquid mixture that had been produced, are preferably the internal walls of the tubes of (preferably) metallic reactors with a bank of tubes. The reaction tubes of the reactor with a bank of tubes can have any desired cross-section but they generally have a round and, in particular, a circular cross-section. The internal diameter preferably amounts to 0.2 to 70 mm or, preferably, 1 to 25 mm or, especially preferably, 3 to 10 mm. The reactor with a bank of tubes can contain up to 30,000 reaction tubes or more or, preferably, 10 to 20,000 or, especially preferably, 100 to 10,000 reaction tubes that are each generally provided with a differently composed coating.

The coating with liquid mixtures can be applied via a sponge, dipping in a slurry, brushing, whirling, spraying and/or immersing. In addition, the mixture can be poured into the individual tubes and centrifuged at rates of rotation between 200 and 1,000 RPM or, preferably, between

300 and 800 RPM. In a preferred form of embodiment, the coatings are produced on the interior of the reaction tubes by spraying on the above-mentioned liquid mixture. The mixture material that has been sprayed on is thereby impressed into the roughened regions of the surface of the substrate and air bubbles under the coating areas are prevented. In this case, the mixture that is used can adhere completely to the sprayed interior. However, part of the mixture can also be removed again, especially in the event of lower adhesion and/or low viscosity of the mixture, by dripping off. The auxiliary carriers that are to be coated, in the form of internal tubes, for example, can be coated completely or only partially. In this connection, in particular, the reactor tube inlet and outlet in each case can be left open from coating by means of a suitable device, whereby this is in order to prevent sealing problems that occur later with the subsequent supply and drainage devices for the fluid. A coating process has also proven valuable in practice in which the mixture is sprayed into the pre-heated tube or the mixture is introduced into the pre-heated tube by immersion. For this purpose, the basic metallic object is pre-heated to 60 to 500°C or, preferably, 200 to 400°C or, especially preferably, 200 to 300°C prior to spraying on the suspension and it is coated, at this temperature, with the mixture that was described at the beginning. In this way, most of the volatile components of the mixture evaporate, and a layer of the catalytically active metal oxide, which is preferably 10 to 2,000 μm or, especially, 20 to 500 μm thick, is formed on the basic object that is preferably metallic. This type of production can take place as described, for example, in DE-A-2 510 994 with the modification that the mixture is not applied to a pre-heated carrier but, rather, to a pre-heated basic object that is preferably metallic.

In order to achieve especially thick layers or especially homogeneous coatings, the coating process for the reaction tubes can also be carried out several times sequentially. In this connection, separate drying steps and/or calcination steps and/or sintering steps can be inserted between the individual coatings of a reaction tube. In the case of injection, the coating of the internal wall is advantageously carried out with the help of one or more spray-lances, preferably with one or more movable spray-lances. During the spraying process in this case, the spray-lance is drawn through the tube that is to be coated, for example, with the help of an automatic device at a defined constant or varying velocity.

After drying and, optionally, calcination or sintering, the thickness of the layer that has been applied preferably amounts to 10 to 2,000 μm or, especially preferably, 20 to 500 μm.

Moreover, prior to coating, an adhesion-promoting agent can be applied to the interior of the tube and then a cover layer, which acts catalytically and which contains a catalyst material, is applied to this adhesion-promoting agent. The adhesion of the catalytically acting cover layer to the internal tube can be increased by the adhesion-promoting agent. In addition, the life times [of the catalytic systems] can be increased when using an adhesion-promoting agent. Suitable adhesion-promoting agents have been described above.

In addition, the adhesion of the catalytic layer can be increased by a chemical, physical or mechanical pretreatment of the internal tube prior to coating. In the case of chemical pretreatment, the internal tubes can be etched with alkalis, for example, or preferably, acids. In addition, for example, the internal tube can be roughened by blasting with a dry blasting medium, especially corundum or quartz sand, in order to assist adhesion. In addition, cleaning agents have also proven valuable, whereby these comprise a suspension of hard particles, e.g. corundum, in a dispersing liquid.

In addition, the coating on the internal tube, which is preferably metallic, can comprise the components, auxiliary carriers and a cover layer that contains a catalyst material and which is catalytically active, as described in DE-A-19 600 685, for example. The auxiliary carrier in this connection preferably has an external shape that corresponds, at least essentially, to the geometry of the surface that is to be coated. Metallic or ceramic objects, for example, can be considered in this regard as auxiliary carriers, e.g. braided materials comprising wire or tubes comprising metal or a ceramic material. In this regard, at least the auxiliary carrier or, preferably, only the auxiliary carrier, is coated with the catalytically acting cover layer and the coated auxiliary carrier is arranged in the internal reaction tube in its entirety or, preferably, in a part of the internal reaction tube. In the case of this tube-in-tube arrangement, the external tube can, for example, be tapered at one end in order to prevent the internal tube from falling out again; at the other end, the projecting internal tubes can be pressed into the external tube, e.g. by means of springs or a springy material.

The special feature of the method in accordance with the invention is that every auxiliary carrier in the reactor with a bank of tubes that is used generally has a different composition or a different layer thickness for the catalytic coating. In addition, the auxiliary carriers that have been coated can easily be exchanged for other auxiliary carriers having other coatings. For example, the exchange of an individual auxiliary carrier is possible during the operation of the reactor via suitable construction of the reactor (the provision of check valves, etc.).

When heating the coated reactor with a bank of tubes to temperatures of 20 to 1,500°C or, preferably, 60 to 1,000°C or, especially preferably, 200 to 600°C or, quite especially preferably, 250 to 500°C under vacuum or under a defined gas atmosphere, the coating that had been applied beforehand is freed from the solvents, which are preferably aqueous, as a result of drying. In addition, sintering or calcination of the particles that form the coating can take place at an elevated temperature. The actual catalytically active coating is generally obtained during this process.

For temperature regulation purposes, the reaction tubes are preferably surrounded by a heat transfer medium, e.g. a salt melt or a liquid metal such as Ga or Na. In this connection, the liquid heat transfer medium is preferably supplied and drained off, respectively, at mutually opposite locations on the reactor with a bank of tubes, for example, by means of a pump, in order to lead it

subsequently over a heat exchanger (e.g. an air-cooled type) for the purpose of heat dissipation or heat absorption. On the one hand, the heat transfer medium ensures that a temperature is set up in the reaction tubes that is appropriate for drying and for the sintering of the coating that optionally follows, and for the subsequent fluid phase test reaction. On the other hand, the quantity of heat that is generated during the subsequent test reaction is led off via the heat transfer medium and thus the formation of so-called hot areas (hot spots) is suppressed along the catalyst coating, whereby a higher temperature prevails locally here compared to the remainder of the catalyst coating.

This type of implementation of the reaction ensures that the heat arising during the reaction is dissipated superbly well so that, in essence, a hot spot can no longer form.

In a further form of embodiment of the invention, the zone that is located between the reaction tubes is filled with a solid material, preferably a metal or a solid metal alloy. In this case, the reactor with a bank of tubes is transformed into a block of material as described above, especially a metal block with channels or bore-holes. The internal diameter of the bore-holes in this regard corresponds to the internal diameter of the reaction tubes of the reactor with a bank of tubes.

It is also possible, using known methods, e.g. combinatorial methods, to produce different heterogeneous catalysts in the form of full catalysts or carrier catalysts with a predetermined composition and, in each case, to supply one or more predetermined tubes of the heat exchanger or reactor with a bank of tubes or tubes that are to be introduced into these, or, as the case may be, auxiliary carriers with each of these pre-prepared heterogeneous catalysts. Use can be made of known types of shaped objects in this way. It is possible - for every individual tube - to vary the height of the charge or the concentration with respect to inert materials in the charge or to adjust other parameters of the charge. Thus tubes that have been filled with the carrier catalysts in this way (whereby the tubes have been secured against falling out again) can be introduced into the actual reactor with a bank of tubes. This permits simple exchange of the individual catalyst fillings.

The catalysts are tested via the reaction of fluid reactants or reaction mixtures that are generally present in liquid or, preferably, gaseous form. Oxidation catalysts are preferably tested by subjecting, in parallel or sequentially, individual, several or all the tubes of the coated reactor with a bank of tubes to a gas mixture comprising one of more saturated, unsaturated or multiply unsaturated organic educts (e.g. hydrocarbons, alcohols, aldehydes, etc.), an oxygen-containing gas (e.g. air, O_2, N_2O, NO, NO_2, O_3) and/or H_2, for example, and, optionally, an inert gas, e.g. nitrogen or a noble gas, at temperatures of 20 to 1,200°C or, preferably, 50 to 800°C or, especially preferably, 80 to 600°C, whereby the separate leading off of the gas streams in question, which takes place in parallel or sequentially from individual, several or all the reaction tubes of the reactor with a bank of tubes, is ensured by means of a suitable device.

A gas mixture, comprising an oxygen-containing gas, for example, (e.g. air, O_2, N_2O, NO, NO_2, O_3) and/or H_2 and the organic educt that is to be reacted (for example, propene or o-xylene), is led through the reaction tubes of the reactor with a bank of tubes that are generally coated differently. In addition to the designated gaseous substances, further gaseous substances, such as Cl-containing substances or P-containing substances, can also be present. The gas mixture can be led sequentially through the individual reactor tubes in this case. In the preferred form of the embodiment, the process of leading the gas mixture through the reaction tubes takes place in such a way that all tubes have the gas mixture flowing through them simultaneously. In this regard, the composition of the feed, the temperature of the heat exchange medium or, respectively, that of the reaction tube, the dwell time of the feed and/or the pressure of the entire gas in the reactor with a bank of tubes can be changed during the start-up of the reaction, i.e. during the activation time for the catalytic coatings. The product gases that leave the reaction tube in question, and which are formed as a result of the reaction of the reaction gases that are used, are generally led off separately though also collectively, if required, and then they are analyzed, for example, in terms of their composition, by means of various probes or, respectively, analytical procedures.

The subjection of the coated reactor with a bank of tubes to the designated gas mixture can also take place directly after coating the suspension (with the drying and sintering or calcination processes omitted), whereby the drying and, if applicable, the subsequent sintering process take place under [an atmosphere comprising] the designated gas mixture in this case. The composition of the internal tube coating can change. In particular, oxide-type coatings can release their oxygen partially or completely under strongly reducing conditions or they can take up oxygen into their structures under strongly oxidizing conditions.

The supply of a constant gas mixture to the individual and differently coated reaction tubes of the reactor with a bank of tubes can take place via a gas supply hood, for example, that is capable of being mounted in an essentially gas-tight manner on the reactor with a bank of tubes.

The mixing together of the gases that are used can take place prior to their delivery to the gas supply hood or only in this, with the help of a static mixer, for example.

The leading off of the individual reaction gases can take place via a device that is mounted in an essentially gas-tight manner on the reactor with a bank of tubes, whereby the individual reaction gases from individual, several or all the reaction tubes are led off separately and analyzed subsequently via a valve circuit.

Another way of separately leading off the individual exhaust gases from the reaction tubes in question, which are generally differently coated, comprises a mechanically moved "venting device", which is computer controlled, for example, with a venting line for the gas that is to be removed, and it is positioned essentially automatically on, in or over the outlet of the reaction

tube in question and it then removes a sample of the reaction gas. The positioning and removal of the reaction gas in question is preferably carried out in such a way that only the actual reaction gas that is to be analyzed later, and no additional extraneous gas from the outside gets into the venting line. If the venting device is positioned on the reaction tube end, then the essentially gas-tight application of the venting line to the end of the reaction tube is advantageous, e.g. by pressing the venting device onto the front side of the tube reactor. If the positioning of the venting device takes place in or over the outlet of the reaction tube in question, then it is advantageous to suck the reaction gases into the venting devices via a negative pressure that is set up in the venting line, in such a way that the quantity of the reaction gases that are sucked in is limited in such a way that no additional extraneous gases are sucked into the venting line. In the case of positioning the venting line in the outlet of the reaction tube in question, it has proven to be especially advantageous if the end of the venting line is tapered in such a way that essentially gas-tight sealing off of the reaction gases, which are emerging from the reaction tube in question, is ensured relative to the outer zone by inserting the venting line into the end of the reaction tube in question. After removing the reaction gas from the reaction tube of the reactor with a bank of tubes that is being considered, the venting device is positioned - preferably automatically - on, in or over another outlet of a further reaction tube, which is generally the next outlet in terms of location, in order to effect the following removal of gas there. In this way, all the exhaust gases from the reaction tube can be delivered separately for taking a sample and then they are analyzed. It is not only possible that the positioning on, in or over the reaction tube outlet is moved and that the reactor with a bank of tubes is fixed in its location but, rather, the venting line can be fixed in its location during positioning and the reactor with a bank of tubes can be moved correspondingly. Both the venting device and the reactor with a bank of tubes undergo movement during positioning. In a preferred form of embodiment, the reactor with a bank of tubes remains unchanged and only the venting device is moved over or into the ends of the reaction tubes in question during positioning. In another preferred variant of the method, the reactor with a bank of tubes undergoes a rotational movement about its axis during positioning, whereas the venting line executes linear movement in the direction of the axis of rotation of the reactor with a bank of tubes during positioning over the reaction tube ends in question, while in the case of positioning in the reaction tube ends in question, the venting device carries out an additional movement parallel to the axis of the reactor. Several venting devices can also be used simultaneously for removing samples of the various reaction gases. In addition, the removal of samples can also take place from several integrated tubes.

In a way that is analogous to that in which the leading off of gas takes place via so-called venting lines, and as an alternative to the gas supply hood, the supply of gas can also take place using the principle, whereby sequential testing of the individual tubes takes place. In this connection, the exhaust gas venting line must, of course, be positioned synchronously for the supply of fresh gas.

The screening of the catalytic performance of the individual catalytic coatings of the individual reaction tubes can take place by chemical analysis of the gas streams in question by means of

methods that are known as such. The gas streams that are led off individually from the individual reaction tubes of the reactor with a bank of tubes are thereby analyzed individually in terms of their composition, e.g. by means of suitable devices such as via gas chromatography using detectors that are based on FID and/or WLD [thermal conductivity detection] or, for example, by means of mass spectrometry. In this connection, the composition of the gas that is obtained is analyzed especially in regard to its relative concentration with respect to the desired product or, respectively, the various desired products and the concentrations that are obtained are related to the reacted educt so that values for the extents of reaction (activity) and product selectivity levels are found. In many cases, it is useful in this regard to measure the product selectivity levels of the individual catalysts over an extended period of time amounting, in general, to several hours up to several weeks. In the selection of the catalyst coating that is most suitable for the reaction in question, it can be useful to determine repeat measurements only on gas compositions from selected reactor tubes which exceed a desired concentration limit or selectivity limit with respect to defined products: this is done in order to limit the number of gas analyses.

After the catalytic test, the internal catalytic coatings that have been applied can be removed so that the reactor with a bank of tubes that is obtained in this way is accessible for renewed catalytic coating once more.

The catalyst coatings can be renewed by removing, at least in essence, the old catalytically acting cover layer of the coating and applying a new catalytically acting coating by means of a sponge, brushing, whirling, injecting and/or immersing. The same coating method will expediently be selected as that with which the previously removed catalytic coating had been applied. The removal of the old catalytically acting cover layer from the coating can take place in a simple manner, especially by means of blasting with a blasting medium, e.g. corundum, silicon carbide, fine sand or similar materials. Alternatively, treatment with steam or the use of chemical methods of removal have also proven to be valuable.

An efficient method for the removal of the internal coatings, after testing the catalyst, for example, is the use of brushing devices, e.g. analogously to a surface brush and generally in combination with the cleaning agents that have been described.

It is preferable that the removal of the internal coatings takes place in a manner that is at least largely automated.

The method in accordance with the invention can easily be carried out in automated form by robots. Coating the tubes with the catalysts ensures optimum flow of the fluid and causes only a slight loss in pressure; it also prevents blockages in the individual reaction tubes of the reactor with a bank of tubes.

The spatial separation and the unambiguous cross-referencing of the coatings that have been tested offers the advantage of simultaneously being able to test in parallel, by means of an apparatus (a bank of tubes), a number of materials, which generally corresponds to the number of tubes, with reduced cost and expenditure of time.

In comparison to other systems, e.g. perforated plates, CVD arrays, etc., the reactor with a bank of tubes also offers the advantage of testing which is as close as possible to an industrial process (the scale-up capability remains intact). Technically relevant optimization can be carried out very rapidly and inexpensively, especially since a plurality of catalysts can be tested in parallel/simultaneously under the same conditions.

Claims

1. Array, which comprises heterogeneous catalysts and/or their precursors, that is assembled from an object, which preferably has parallel continuous channels and in which at least n channels contain n different heterogeneous catalysts and/or their precursors, whereby n has the value 2 or, preferably, 10 or, particularly preferably, 100 or, especially, 1,000 or, specifically, 10,000.

2. Array in accordance with claim 1, characterized by the feature that the heterogeneous catalysts are heterogeneous inorganic catalysts.

3. Array in accordance with claim 1 or 2, characterized by the feature that the object is a heat exchanger or reactor with a bank of tubes and the channels are tubes or the object is a block comprising a solid material that contains the channels.

4. Array in accordance with one of the claims 1 through 3, characterized by the feature that the heterogeneous catalysts and/or their precursors are full catalysts or carrier catalysts and/or their precursors and that they are present in the form of a charge of the catalyst, a tube wall coating or an auxiliary carrier coating.

5. Method for the production of arrays in accordance with one of the claims 1 through 4, that comprises the following steps:

 a1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or elemental compounds of the elements, which are present in the catalyst an/or catalyst precursor, and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

 a2) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the solutions, emulsions and/or dispersions;

 a3) simultaneously or sequentially coating the channels of the object with the solutions, emulsions and/or dispersions, whereby a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is introduced into each channel in order to obtain a predetermined composition; and

 a4) optionally heating the coated object, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

6. Method for the production of arrays in accordance with one of the claims 1 through 4, that comprises the following steps:

b1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or elemental compounds of the elements, which are present in the catalyst and/or catalyst precursor, and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

b2) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the solutions, emulsions and/or dispersions;

b3) simultaneously or sequentially coating the catalyst carriers, which are present in the channels of the object, with the solutions, emulsions and/or dispersions, whereby a predetermined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is introduced into each channel in order to obtain a predetermined composition on the catalyst carriers; and

b4) optionally heating the coated object with the coated catalyst carriers in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

7. Method for the production of arrays in accordance with one of the claims 1 through 4, that comprises the following steps:

c1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or elemental compounds of the chemical elements, which are present in the catalyst and/or catalyst precursor, and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

c2) mixing together predetermined quantities of the solutions, emulsions and/or dispersions and, optionally, of precipitation aids in one or more reaction vessels that are operated in parallel;

c3) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the mixture(s) which is/are obtained;

c4) coating one or several predetermined channels of the object with the mixture or several mixtures;

c5) repeating steps c2) through c4) for other channels of the object until the channels have been coated with the predetermined catalyst compositions and/or catalyst precursor compositions in question;

c6) optionally heating the coated object, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

8. Method for the production of arrays in accordance with one of the claims 1 through 4, that comprises the following steps:

d1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or elemental compounds of the chemical elements, which are present in the catalyst and/or catalyst precursor, and, optionally, of dispersions of inorganic carrier materials;

d2) mixing together predetermined quantities of the solutions, emulsions and/or dispersions and, optionally, of precipitation aids in one or several reaction vessels that are operated in parallel;

d3) optionally introducing adhesion-promoting agents, binders, viscosity regulators, agents to regulate the pH and/or solid inorganic carriers into the mixture(s) which is/are obtained;

d4) coating the catalyst carriers, which are present in one or several predetermined channels of the object, with the mixture or one or several of the mixtures;

d5) repeating steps d2) through d4) for other channels of the object until the catalyst carriers, which are present in the channels of the object, have been coated with the predetermined catalyst compositions and/or catalyst precursor compositions in question;

d6) optionally heating the object with the coated catalyst carriers in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

9. Method in accordance with claim 5 or 7, characterized by the feature that, prior to coating, the adhesion capacity of the channels of the object can be increased by chemical, physical or mechanical pretreatment of the internal walls of the channels or by applying an adhesion-promoting layer.

10. Method for the production of arrays in accordance with one of the claims 1 through 4, that comprises the following steps:

e1) the production of different heterogeneous catalysts and/or their precursors in the form of full catalysts with a predetermined composition;

e2) supplying, in each case, one or several predetermined channels in the object (whereby these have been safeguarded to prevent the heterogeneous catalysts from falling out again) with, in each case, one or several of the heterogeneous catalysts and/or their precursors with a predetermined composition;

e3) optionally heating the object with the heterogeneous catalysts and/or their precursors in the channels, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts and/or catalyst precursors.

11. Method for the production of arrays in accordance with one of the claims 1 through 4, that comprises the following steps:

f1) coating and, optionally, heating predetermined catalyst carriers outside of the object for the production of predetermined carrier catalysts in the way that is described in claim 6 or 8;

f2) introducing the carrier catalysts into predetermined channels in the object;

f3) optionally heating the filled object, optionally in the presence of inert or reactive gases, to a temperature in the range from 20 to 1,500°C for drying and, optionally, the sintering or calcination of the catalysts.

12. Method in accordance with claim 11, characterized by the feature that the external shape of the carrier catalysts corresponds, at least in essence, to the shape of the interior of the channels in the object.

13. Array that is obtainable using a method in accordance with one of the claims 5 through 12.

14. Method for the determination of the activity, selectivity and/or long-term stability of the catalysts in an array in accordance with one of the claims 1 through 4 or 13 that comprises the following steps:

g1) optionally activating the catalysts in the object;

g2) thermostatically regulating the object to the desired reaction temperature;

g3) leading a fluid reactant or a fluid reaction mixture through channels in the object;

g4) removing the reacted fluids from individual or several integrated channels in the object;

g5) analyzing the reacted fluids that are removed;

g6) optionally evaluating the analytical results of several analyses on a comparative basis.

15. Method in accordance with claim 14, characterized by the feature that steps g3) through g6) are carried out sequentially for several different fluid reactants or fluid reaction mixtures following the thermostatic regulation of the object to an initial reaction temperature in step g2), whereby a rinsing step with a rinsing gas can be inserted in each case and the object can then be thermostatically regulated to a second reaction temperature and the above reactions can be repeated at this temperature.

16. Method in accordance with claim 14 or 15, characterized by the feature that the fluid reactant or fluid reaction mixture is a gas or gas mixture.

17. Method in accordance with one of the claims 14 through 16, characterized by the feature that the reaction is a gas phase oxidation reaction.

18. Method in accordance with claim 17, characterized by the feature that use is made of a reaction mixture that contains molecular oxygen.

19. Method in accordance with claim 6 or 8, characterized by the feature that, prior to coating, the adhesion capacity of the catalyst carriers in the object can be increased by chemical, physical or mechanical pretreatment of the catalyst carriers or by applying an adhesion-promoting layer.

20. Method in accordance with one of the claims 5 through 12 and 14 through 19, characterized by the feature that the method takes place in an automated manner.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B01J 19/00, 8/06, 35/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41005

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00902

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 1999 (11.02.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 05 719.9 12. Februar 1998 (12.02.98) DE
198 55 894.5 3. Dezember 1998 (03.12.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse 23, D–69198 Schriesheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D–67487 Maikammer (DE). DEMUTH, Dirk [DE/DE]; Friedrichring 14, D–68161 Mannheim (DE). SCHUETH, Ferdi [DE/DE]; Dalbigsbergstrasse 24, D–61440 Oberursel (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor–Heuss–Anlage 12, D–68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR THE COMBINATORIAL PRODUCTION AND TESTING OF HETEROGENEOUS CATALYSTS

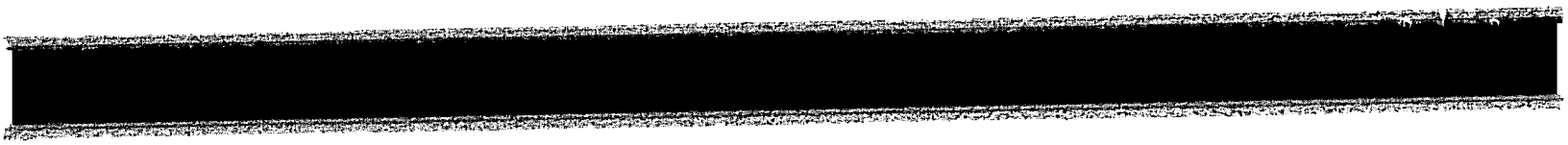
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KOMBINATORISCHEN HERSTELLUNG UND TESTUNG VON HETEROGENKATALYSATOREN

(57) Abstract

The invention relates to an array of heterogeneous catalysts and/or their precursors constituted by a body presenting continuous, preferably parallel, channels, in which at least n channels contain n different heterogeneous catalysts and/or their precursors, and where n has a value of 2, preferably a value of 10, more preferably a value of 100, especially a value of 1,000 and specifically a value of 10,000.

(57) Zusammenfassung

Der Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern ist aus einem Körper aufgebaut, der bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000, hat.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		



Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von Heterogenkatalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von Heterogenkatalysatoren und nach diesem Verfahren erhaltene Katalysatoren.

Zur Herstellung und Untersuchung von neuen chemischen Verbindungen hat sich neben der klassischen Chemie, die auf die Synthese und Untersuchung einzelner Substanzen gerichtet ist, die sogenannte kombinatorische Chemie entwickelt. Hierbei wurden zunächst eine Vielzahl von Reaktanten in einer Eintopfsynthese umgesetzt und untersucht, ob das entstandene Reaktionsgemisch die gewünschten Eigenschaften, beispielsweise eine pharmakologische Wirksamkeit, zeigte. Wurde eine Wirksamkeit für ein derartiges Reaktionsgemisch gefunden, mußte in einem weiteren Schritt ermittelt werden, welche spezielle Substanz im Reaktionsgemisch für die Wirksamkeit verantwortlich war. Neben dem hohen Aufwand zur Ermittlung der eigentlich aktiven Verbindung war es zudem schwierig, bei einer Vielzahl von Reaktanten unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen.

Bei einem anderen Ansatz der kombinatorischen Synthese erfolgt die Synthese einer Vielzahl von Verbindungen durch gezielte Dosierung und Umsetzung einer Reihe von Reaktanten in einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionsgefäßen. Bei diesem Verfahren liegt vorzugsweise in jedem Reaktionsgefäß ein Umsetzungsprodukt vor, so daß bei beispielsweise gegebener pharmakologische Wirksamkeit eines Gemisches die zu seiner Herstellung eingesetzten Ausgangsstoffe sofort bekannt sind.

[redacted]

Neben ersten Anwendungen dieser spezifischeren kombinatorischen Synthese bei der Suche nach neuen pharmakologisch wirksamen Substanzen erfolgte in jüngster Zeit eine Ausdehnung des Syntheseverfahrens auch auf niedermolekulare organische Verbindungen sowie organische und anorganische Katalysatoren.

In F. M. Menger et al, "Phosphatase Catalysis Developed via Combinatorial Organic Chemistry", J. Org. Chem. 1995, 60, Seiten 6666 bis 6667 ist die Herstellung von organischen Katalysatoren mit kombinatorischen Verfahren beschrieben. An ein Polyallylamin wurden über Amidbindungen 8 funktionalisierte unterschiedliche Carbonsäuren gebunden. Zusätzlich wurden unterschiedliche Metallionen über eine Komplexbildung an das Polymer gebunden. Die erhaltenen Polymere wurden sodann auf ihre Phosphatase-Aktivität hin untersucht. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatoren nach einem automatisierten Herstellungsverfahren erhalten wurden. Es ist lediglich die Herstellung einzelner Katalysatoren beschrieben.

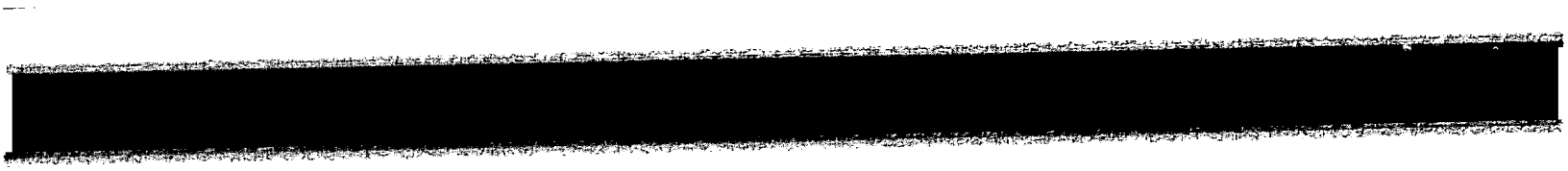
In C. L. Hill, R. D. Gall, "The first combinatorially prepared and evaluated inorganic catalysts. Polyoxometalates for the aerobic oxidation of the mustard analog tetrahydrothiophene (THT)", J. Mol. Catalysis A: Chemical 114 (1996), Seiten 103 bis 111 ist die kombinatorische Herstellung und Testung von Polyoxometallaten für die aerobe Oxidation von Tetrahydrothiophen beschrieben. Die Polyoxometallate wurden durch Vermischen unterschiedlicher Anteile von Metallsalzlösungen der gewünschten Metalle hergestellt. Dazu wurden Wolframat-, Molybdat- und Vanadatlösungen sowie eine Natriumhydrogenphosphatlösung hergestellt. Nach dem Dosieren der entsprechenden Lösungen wurde der pH-Wert auf einen vorbestimmten Wert eingestellt und eine Umsetzung herbeigeführt. Die erhaltenen Katalysatoren wurden in gelöster Form für die Umsetzung eingesetzt. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatorherstellung automatisiert erfolgte.

Verfahren zur gezielten Dosierung unterschiedlicher Mengen verschiedener flüssiger Reaktanten in ein Array von Reaktionsgefäßen, die beispielsweise einer Tüpfelplatte ähneln können, sind in US 5,449,754 beschrieben. Dazu wird der Druckkopf eines Tintenstrahldruckers, der mit Vorratslösungen der Reaktanten verbunden ist, mit Hilfe eines XY-Positionierers über dem Array bewegt und die Abgabe der Flüssigkeiten mit einem Computer gesteuert.

In F. C. Moathes et al, "Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 4801 bis 4803 ist die Untersuchung kombinatorisch hergestellter Bibliotheken von Heterogenkatalysatoren durch IR-Untersuchung beschrieben. Die Katalysatoren bestanden aus unterschiedlichen Elementmetallen, die auf Aluminiumoxid aufgebracht waren. Sie wurden in bezug auf die katalytische Aktivität der Wasserstoffoxidation untersucht. Die einzelnen Katalysatoren wurden durch Tränken von Aluminiumoxid-Pellets in entsprechenden Metallsalzlösungen, Trocknen und Calcinieren hergestellt. Dabei ist nicht angegeben, ob die Herstellung automatisiert erfolgte.

Die unterschiedlichen Pellets wurden an vorbestimmten Plätzen auf einem Träger abgelegt und unter Reaktionsbedingungen mit Wasserstoff kontaktiert. Bei einer katalytischen Aktivität erwärmte sich der Katalysator, und die Erwärmung wurde mit Hilfe einer Infrarot-Kamera gemessen, wodurch die aktiven Katalysatoren ermittelt werden konnten.

In B. E. Baker et al, "Solution-Based Assembly of Metal Surfaces by Combinatorial Methods", J. Am. Chem.-Soc. 1996, 118, Seiten 8721 bis 8722 ist die Herstellung von unterschiedlich zusammengesetzten Metalloberflächen durch kombinatorische Verfahren beschrieben. Dazu wird eine silanbeschichtete Glasplatte mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit in eine kolloidale Goldlösung eingetaucht, so daß sich ein Gradient der Goldverteilung auf dem Substrat ergibt. Nach Entnehmen und

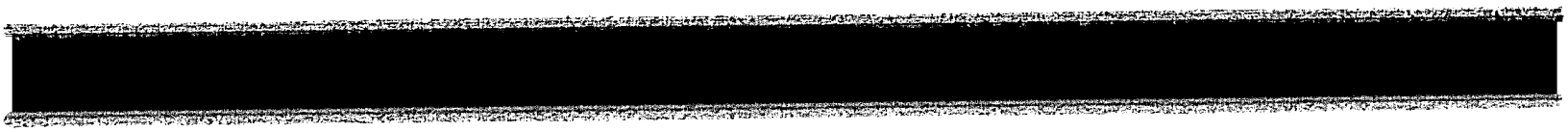


Trocknen der Platte wird diese um 90° gedreht und in eine Silberionenlösung eingetaucht, so daß sich ein weiterer Konzentrationsgradient auf der Platte ergibt. Es ergibt sich eine kontinuierliche Veränderung der Zusammensetzung in der Oberfläche.

X.-D. Xiang et al., "A Cominatorial Approach for Materials Discovery", Science 268 (1995), Seiten 1738 bis 1740 beschreiben die Herstellung von BiSrCaCuO- und YBaCuO-Supraleiterfilmen auf Substraten, wobei durch physikalische Maskierungsverfahren und Dampfabscheidetechniken bei der Abscheidung der entsprechenden Metalle ein kombinatorischer Array von unterschiedlichen Metallzusammensetzungen erhalten wird. Nach dem Calcinieren liegen an unterschiedlichen Positionen des Arrays unterschiedliche Zusammensetzungen vor und können mit Mikrosonden beispielsweise auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht werden.

In der WO 96/11878 ist neben der Herstellung derartiger Supraleiter-Arrays auch die Herstellung von Zeolithen beschrieben, wobei aus mehreren Metallsalzlösungen mit einem Ink-Jet die jeweils benötigten Mengen ohne vorheriges Mischen auf einer Art Tüpfelplatte dosiert werden, wobei bei Zugabe der letzten Lösung eine Fällung einsetzt. Die Herstellung von BSCCO-Supraleitern kann auch durch getrennte Dosieren der einzelnen Nitratlösungen der benötigten Metalle mittels Versprühen auf eine Art Tüpfelplatte und anschließendes Aufheizen erfolgen.

Mit den bekannten Verfahren können unterschiedliche Heterogenkatalysatoren hergestellt werden. Die Testung der Katalysatoren ist jedoch aufwendig und kann oft nicht unter realistischen Bedingungen, z.B. mit den erforderlichen Verweilzeiten der Reaktanten am Katalysator, erfolgen, da die Katalysatoren beispielsweise auf einem größeren, im allgemeinen flach ausgebildeten Träger vorliegen und dieser beispielsweise mit einem umzusetzenden Gasgemisch beschickt werden muß.



Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Arrays aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern, bei dem die erhaltenen Katalysatoren mit geringerem Aufwand und unter Bedingungen getestet werden können, die einem großtechnischen Verfahren ähnlich sind. Zudem sollen die Nachteile der bestehenden Systeme vermieden werden. Auch entsprechende Arrays sollen bereitgestellt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist, in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche, vorzugsweise anorganische, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.

Dabei ist der Körper gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher, und die Kanäle sind Rohre.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Körper ein Block aus einem Massivmaterial, der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist.

Dabei sind die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer vorzugsweise Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und liegen als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vor.

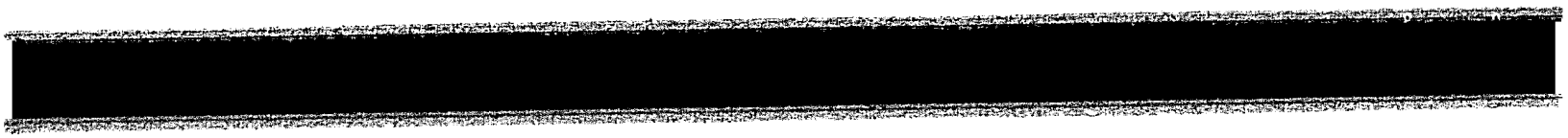
Der Begriff "Array aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern" bezeichnet dabei eine Anordung unterschiedlicher anorganischer Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufer auf vorbestimmten, räumlich voneinander getrennten Bereichen eines Körpers, bevorzugt eines Körpers mit



parallelen durchgehenden Kanälen vorzugsweise eines Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers. Die geometrische Anordnung der einzelnen Bereiche zueinander kann dabei frei gewählt werden. Beispielsweise können die Bereiche in Art einer Reihe (quasi eindimensional) oder eines Schachbrettmusters (quasi zweidimensional) angeordnet sein. Bei einem Körper mit parallelen durchgehenden Kanälen, bevorzugt Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher mit einer Vielzahl zueinander paralleler Rohre wird die Anordnung bei der Betrachtung einer Querschnittsfläche senkrecht zur Längsachse der Rohre deutlich: es ergibt sich eine Fläche, in der die einzelnen Rohrquerschnitte die unterschiedlichen voneinander beabstandeten Bereiche wiedergeben. Die Bereiche oder Rohre können - beispielsweise für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt - auch in einer dichten Packung vorliegen, so daß unterschiedliche Reihen von Bereichen zueinander versetzt angeordnet sind.

Der Begriff "Körper" beschreibt einen dreidimensionalen Gegenstand, der eine Vielzahl (mindestens n) durchgehender Kanäle aufweist. Die Kanäle verbinden somit zwei Oberflächenbereiche des Körpers und laufen durch den Körper hindurch. Vorzugsweise sind die Kanäle im wesentlichen, bevorzugt vollständig parallel zueinander. Der Körper kann dabei aus einem oder mehreren Materialien aufgebaut sein und massiv oder hohl sein. Er kann jede geeignete geometrische Form aufweisen. Vorzugsweise weist er zwei zueinander parallele Oberflächen auf, in denen sich jeweils eine Öffnung der Kanäle befindet. Die Kanäle verlaufen dabei vorzugsweise senkrecht zu diesen Oberflächen. Ein Beispiel eines derartigen Körpers ist ein Quader oder Zylinder, in dem die Kanäle zwischen zwei parallelen Oberflächen verlaufen. Es ist aber auch eine Vielzahl ähnlicher Geometrien denkbar.

Der Begriff "Kanal" beschreibt eine durch den Körper hindurchlaufende Verbindung zweier an der Körperoberfläche vorliegender Öffnungen, die beispielsweise den Durchtritt eines Fluids durch den Körper erlaubt. Der Kanal kann dabei eine beliebige Geometrie aufweisen. Er kann eine über die Länge des Kanals



veränderliche Querschnittsfläche oder vorzugsweise eine konstante Kanalquerschnittsfläche aufweisen. Der Kanalquerschnitt kann beispielsweise einen ovalen, runden oder polygonalen Umriß mit geraden oder gebogenen Verbindungen zwischen den Eckpunkten des Polygons aufweisen. Bevorzugt sind ein runder oder gleichseitiger polygonaler Querschnitt. Vorzugsweise weisen alle Kanäle im Körper die gleiche Geometrie (Querschnitt und Länge) auf und verlaufen parallel zueinander.

Die Begriffe "Rohrbündelreaktor" und "Wärmetauscher" beschreiben zusammengefaßte parallele Anordungen einer Vielzahl von Kanälen in Form von Rohren, wobei die Rohre einen beliebigen Querschnitt aufweisen können. Die Rohre sind in einer festen räumlichen Beziehung zueinander angeordnet, liegen vorzugsweise voneinander räumlich beabstandet vor und sind vorzugsweise von einem Mantel umgeben, der alle Rohre umfaßt. Hierdurch kann beispielsweise ein Heiz- oder Kühlmedium durch den Mantel geführt werden, so daß alle Rohre gleichmäßig temperiert werden.

Der Begriff "Block aus einem Massivmaterial" beschreibt einen Körper aus einem Massivmaterial (das wiederum aus einem oder mehreren Ausgangsmaterialien aufgebaut sein kann), der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist. Die Geometrie der Kanäle (Bohrungen) kann dabei wie vorstehend für die Kanäle allgemein beschrieben frei gewählt werden. Die Kanäle (Bohrungen) müssen nicht durch Bohren angebracht werden, sondern können beispielsweise auch beim Formen des Massivkörpers/Blocks, etwa durch Extrusion einer organischen und/oder anorganischen Formmasse, ausgespart werden (beispielsweise durch eine entsprechende Düsengeometrie bei der Extrusion). Im Unterschied zu den Rohrbündelreaktoren oder Wärmetauschern ist der Raum im Körper zwischen den Kanälen beim Block immer durch das Massivmaterial ausgefüllt. Vorzugsweise ist der Block aus einem oder mehreren Metallen aufgebaut.



Der Begriff "vorbestimmt" bedeutet, daß beispielsweise eine Reihe unterschiedlicher Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer derart in einen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher eingebracht wird, daß die Zuordnung der unterschiedlichen Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer zu den einzelnen Rohren aufgezeichnet wird und später beispielsweise bei der Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der einzelnen Katalysatoren abgerufen werden kann, um eine eindeutige Zuordnung für bestimmte Meßwerte zu bestimmten Katalysatorzusammensetzungen zu ermöglichen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung und Verteilung der Katalysatoren oder deren Vorläufer auf die unterschiedlichen Rohre des Rohrbündelreaktors rechnergesteuert, wobei die jeweilige Zusammensetzung eines Katalysators und die Position des Rohrs im Rohrbündelreaktor, in das der Katalysator oder Katalysatorvorläufer eingebracht wird, im Computer gespeichert wird und später abgerufen werden kann. Der Begriff "vorbestimmt" dient damit der Unterscheidung gegenüber einer zufälligen oder statistischen Verteilung der im allgemeinen unterschiedlichen Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer auf die Rohre eines Rohrbündelreaktors.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen:

Das Verfahren a umfaßt die folgenden Schritte:

a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen

Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und

a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenen-falls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Das Verfahren b umfaßt die folgenden Schritte:

b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusam-mensetzung auf



den Katalysatorträgern zu erhalten, und

b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calci-nieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Das Verfahren c) umfaßt die folgenden Schritte:

c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,

c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysa-tor- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

c6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenen-falls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysator-vorläufer.

Vorzugsweise umfaßt es die folgenden Schritte:

c1) Herstellen von Lösungen von Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente außer Sauerstoff, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien

c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen beziehungsweise Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen unter Fällung der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente,

c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene Suspension,

c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers mit der Suspension,

c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für unterschiedliche Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers bis die Rohre mit den jeweils vorbestimmten Katalysatorzusammensetzungen beschichtet sind,

[redacted]

c6) Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

Das Verfahren d) umfaßt die folgenden Schritte:

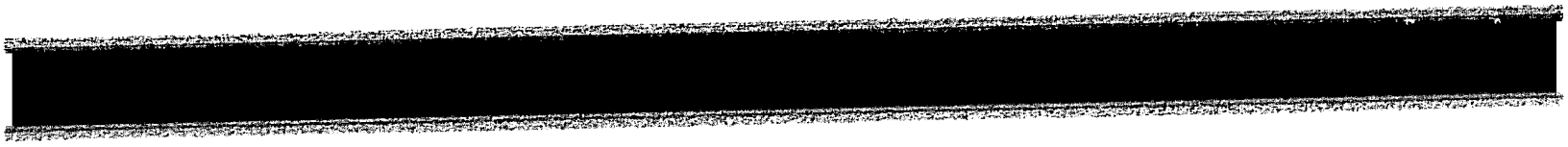
d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen,

d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere (das heißt in der Regel die noch nicht beschichteten) Katalysatorträger in den Kanälen des Körpers, bis die (bevorzugt alle) in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten (in der Regel voneinander abweichenden) Katalysator- und/oder Katalysator-



vorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calci-nieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

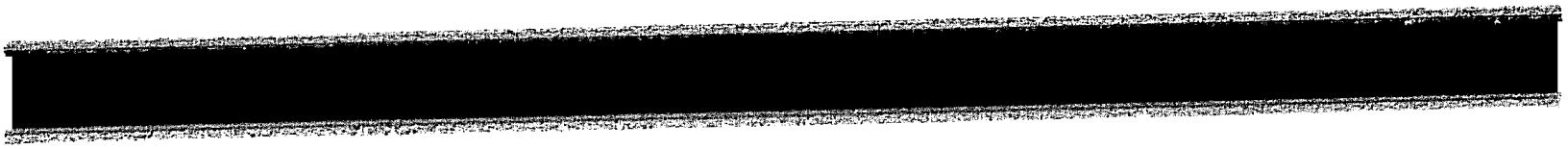
Dabei kann die Haftfähigkeit der Kanäle (z.B. der Innenfläche der Rohre) des Körpers oder der Katalysatorträger vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle (z.B. Innenrohre) oder der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschicht vergrößert werden. dies trifft insbesondere auf die Verfahren a) und c) bzw. b) und d) zu.

Das Verfahren e umfaßt die folgenden Schritte:

e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,

e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.

e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur



im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysator-vorläufer.

Das Verfahren f) umfaßt die folgenden Schritte:

f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der vorstehend in Verfahren b) bzw. d) definierten Art außerhalb des Körpers,

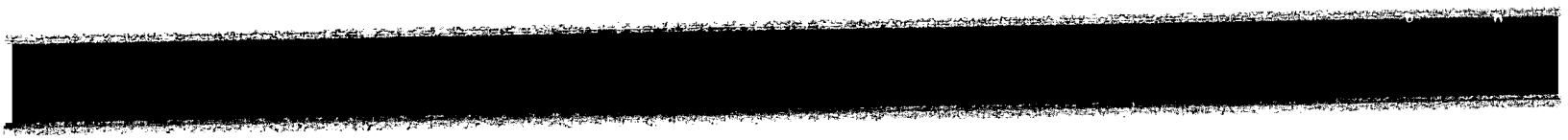
f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,

f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

Vorzugsweise entspricht dabei die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zumindest im wesentlichen, vorzugsweise annähernd oder vollständig.

Die Erfindung betrifft auch anorganische Heterogenkatalysator-Arrays, die nach einem der vorstehenden Verfahren erhältlich sind. Die Arrays können auch durch eine beliebige Kombination der vorstehenden Verfahren hergestellt werden.

Die Verfahren eignen sich zur Herstellung einer Vielzahl von Katalysatorsystemen, wie sie beispielsweise in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber,



"Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben sind.

Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren g) zur Bestimmung katalytischen Eigenschaften, insbesondere der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der vorstehend und nachstehend beschriebenen Katalysatoren in einem beschriebenen Array, umfassend die folgenden Schritte:

g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,

g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,

g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch (einen, mehrere oder alle der) Kanäle des Körpers,-

g4) (vorzugsweise getrennter) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,

g5) (vorzugsweise getrennte) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,

g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergebnisse mehrerer Analysen.

Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt g2) die Schritte g3) bis g6 nacheinander für mehrere unterschiedliche fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils ein Spülschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend der Körper auf eine zweite



Umsetzungstemperatur temperiert werden kann und die vorstehenden Umset-zungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

Es kann zu Beginn der Analyse der gesammelte Gasstrom des ganzen Arrays analysiert werden, um eine Umsetzung überhaupt nachzuweisen. Danach können beim Vorliegen einer Umsetzung die Austräge der einzelnen Rohre oder mehrerer Rohre analysiert werden, um mit einer minimalen Anzahl an Analysevorgängen einen optimalen Katalysator zu ermitteln.

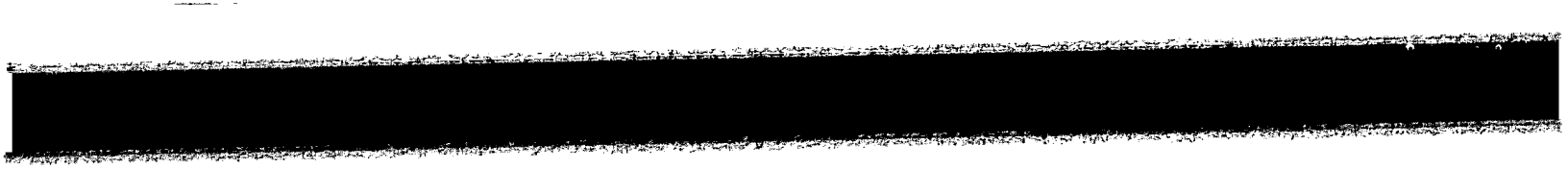
Es können einzelne Rohre oder mehrere oder alle Rohre zusammengefaßt durchströmt werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder Gasgemisch.

Die Erfindung erlaubt die automatisierte Herstellung und katalytische Testung zum Zwecke des Massenscreenings von Heterogen-Katalysatoren für chemische Reaktionen, insbesondere für Reaktionen in der Gasphase, ganz besonders für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff (Gasphasenoxidationen).

Zur Untersuchung geeignete Reaktionen bzw. Umsetzungen sind in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben. Beispiele geeigneter Reaktionen sind vornehmlich in dieser Literatur in den Bänden 4 und 5 unter den Ziffern 1, 2, 3 und 4 aufgeführt.

Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methyl-



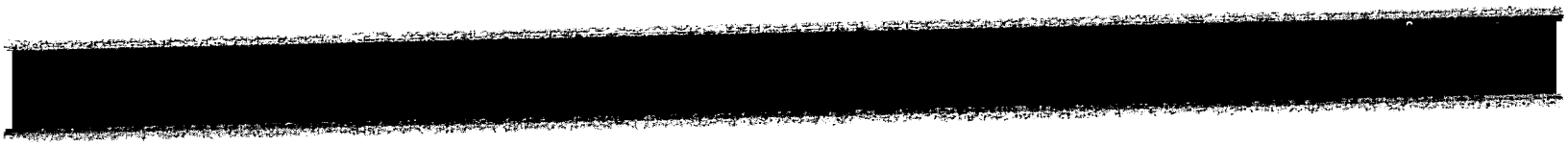
chlorsilanen, Ölraffination, Oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, Brennstoffzellen, heterogene Photokatalyse, Synthese von MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Oligomerisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

Herstellung der anorganischen Heterogenkatalysator-Arrays

Zuerst erfolgt die Herstellung von zwei oder mehreren, bevorzugt 10 oder mehr, ganz besonders beforzugt 100 oder mehr, insbesondere von 1000 und mehr, speziell 10000 oder mehr flüssigen Ausgangsmischungen (im folgenden als Mischungen bezeichnet), die ausgewählte chemische Elemente des Periodensystems enthalten, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder bevorzugt Suspensionen (Dispersionen), wobei sich die hergestellten Mischungen im allgemeinen in ihrer chemischen Zusammensetzung oder Konzentration unterscheiden. Zur Über-prüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammensetzung eingesetzt werden.

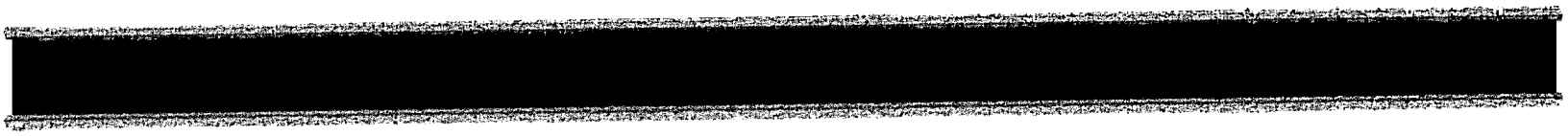
Die flüssigen Mischungen enthalten im allgemeinen eine flüssige chemische Komponente, die als Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmittel für die weiteren Komponenten der Mischung eingesetzt wird. Als Lösungsmittel oder Dispergierhilfsmittel werden organische Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel



und/oder Wasser, bevorzugt Wasser, eingesetzt.

Außer den chemischen Elementen des Lösungsmittels oder Dispergierhilfmittels enthalten die flüssigen Mischungen ein oder mehrere, bevorzugt 2 oder mehrere, besonders bevorzugt 3 oder mehrere chemische Elemente, wobei i.a. aber nicht mehr als 50 verschiedene chemische Elemente mit einer Menge von jeweils mehr als 1 Gew.-% enthalten sind. Bevorzugt liegen die chemischen Elemente in den Mischungen in sehr inniger Vermischung vor, z.B. in Form eines Gemisches aus verschiedenen mischbaren Lösungen, innigen Emulsionen mit kleiner Tröpfchengröße und/oder bevorzugt als Suspension (Dispersion), die die betreffenden chemischen Elemente im allgemeinen in Form einer feinteiligen Fällung, z.B. in Form einer chemischen Mischfällung enthält. Besonders bewährt hat sich auch die Verwendung von Solen und Gelen, insbesondere von solchen, die die betreffenden chemischen Elemente in einer weitgehend homogenen Verteilung enthalten und bevorzugt von solchen, die ein für die anschließende Beschichtung günstiges Haft- und Fließverhalten zeigen. Als Ausgangsverbindungen für die ausgewählten chemischen Elemente kommen im Prinzip die Elemente selbst, vorzugsweise in fein verteilter Form, darüber hinaus alle Verbindungen in Frage, die die ausgewählten chemischen Elemente in geeigneter Weise enthalten, wie Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide, anorganische Salze, bevorzugt Nitrate, Carbonate, Acetate und Oxalate, metallorganische Verbindungen, Alkoxide, etc. Die jeweiligen Ausgangsverbindungen können in fester Form, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder in Form von Suspensionen eingesetzt werden.

Bevorzugte Elementverbindungen, insbesondere katalytisch aktiver Metalle, sind wasserlösliche Oxide, Hydroxide oder Salze mit organischen oder anorganischen Säuren. Aktivmetalle finden sich vorzugsweise in den Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, beispielsweise in der 5. und 6. Nebengruppe für Oxidationskatalysatoren und in der Platingruppe für Hydrierungskatalysatoren. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt auch das Screening von bislang nicht als

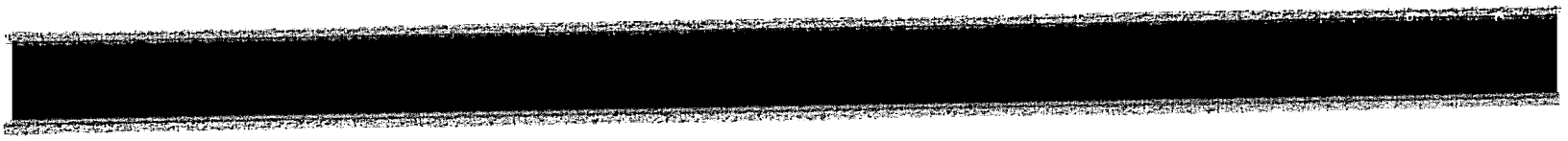


katalytisch aktiv erachteten (untypischen) Elementen, insbesondere Metallen oder Metalloxiden.

Daneben kann die flüssige Mischung weitere Verbindungen enthalten, die die Hafteigenschaften und das Fließverhalten der flüssigen Mischung auf der zu beschichtenden Kanalinnenseite beziehungsweise Rohrinnenseite oder Katalysatorträger und damit die Beschichtungseigenschaften der flüssigen Mischung, beeinflußen. Hierbei sind als organische Verbindungen z.B. Ethylenglykol oder Glycerin, wie sie in DE-A 4 442 346 beschrieben sind, oder z.B. Maleinsäure-Copolymere und als anorganische Verbindungen z.B. SiO_2, Si-organische Verbindungen oder Siloxane zu nennen.

Weiterhin können die Mischungen bekannte anorganische Trägermaterialien wie Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, Y_2O_3, TiO_2, Aktivkohle, MgO, SiC oder Si_3N_4 enthalten, die i.a. die der Katalyse zugängliche Oberfläche der in der Mischung enthaltenen katalytisch wirksamen chemischen Elemente erhöhen, die darüber hinaus die katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Aktivmassen beeinflußen können und die ebenfalls die Haft- und Fließeigenschaften der erhaltenen Mischung beeinflußen können. In der Regel werden dabei Beschichtungen erhalten, die das bevorzugt oxidische, nitridische oder carbidische Trägermaterial neben dem eigentlichen katalytischen Material enthalten. Bei der Mischung der Komponenten oder beim anschließenden Aufheizen der Beschichtung kann das genannte Trägermaterial aber auch mit den darüber eingesetzten chemischen Elementen zu einem neuen Festkörpermaterial reagieren.

Weiterhin können die eingesetzten Mischungen zusätzlich einen anorganischen und/oder organischen Binder oder ein Bindersystem enthalten, der die eingesetzte Mischung stabilisiert. Hierfür eignen sich z.B. Binder oder Bindersysteme, die Metallsalze, Metalloxide, Metalloxidhydroxide, Metalloxidhydroxid-Phosphate und/oder bei der Einsatztemperatur des Katalysators schmelzende eutektische



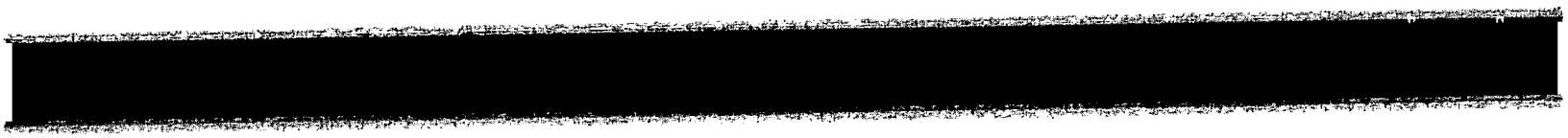
Verbindungen enthalten.

Die Mischung kann ferner durch Zugabe von Säuren und/oder Basen in einem definierten pH-Bereich eingestellt werden. In vielen Fällen werden pH-neutrale Suspensionen eingesetzt. Die Mischung kann dazu vorteilhafterweise auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 6 und 8, eingestellt werden. Besondere Ergebnisse sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielen, wenn die Mischung einen hohen Feststoffanteil von bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% bei niedriger Viskosität aufweist. Bei ungenügender Fällung können Fällungshilfsmittel, wie Ammoniak zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Mischung nach und im allgemeinen auch während der Herstellung gerührt und deren Fließfähigkeit fortlaufend, mindestens aber am Ende der Herstellung gemessen. Dies kann z.B. durch Messung der Stromaufnahme des Rühraggregates erfolgen. Mit Hilfe dieser Messung kann die Viskosität der Suspension z.B. durch Zugabe von weiteren Lösungs- oder Verdickungsmitteln so eingestellt werden, daß eine optimale Haftung, Schichtdicke und Schichtdickengleichmäßigkeit auf der zu beschichtenden Rohrinnenwand oder dem zu beschichtenden Hilfsträger (Katalysatorträger) resultiert.

Grundsätzlich ist die Erfindung nicht auf bestimmte Katalysatormaterialien und Katalysatorzusammensetzungen beschränkt. Die Herstellung der Mischung kann parallel oder nacheinander erfolgen und erfolgt in der Regel in automatisierter Form, z.B. mit Hilfe eines Pipettierautomaten oder Pipettierrobotors oder auch eines Ink-Jet-Verfahrens, wie es beispielsweise in US 5,449,754 beschrieben ist.

Zur Beschichtung der Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers nach Verfahrensvariante a) können Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen einzelner Elemente oder Elementverbindungen voneinander getrennt gleichzeitig oder aufein-



anderfolgend in die Rohre eingebracht werden. Das gleichzeitige Einbringen kann beispielsweise mit Hilfe eines modifizierten Ink-Jet (Tintenstrahldrucker-Druckkopfes) erfolgen, der getrennte Zuleitungen für die einzelnen Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen enthält und das gleichzeitige Versprühen erlaubt. Gegenüber dieser Verfahrensvariante a ist die Verfahrensvariante b bevorzugt, die insbesondere wie folgt durchgeführt wird:

Zur Herstellung der Katalysatoren oder deren Vorläufern werden zunächst Lösungen, Emulsionen und/oder Suspensionen der benötigten Elemente in separaten Gefäßen hergestellt. Hierbei handelt es sich oft um Metallsalzlösungen, beispielsweise Nitrate. Von den separaten Lösungen werden die für die Herstellung eines Katalysators oder Katalysatorvorläufers erforderlichen Mengen im gewünschten Mengenverhältnis in einen kleinen separaten Reaktionsbehälter überführt, in dem eine intensive Vermischung der Komponenten erfolgt. Die Dosierung kann beispielsweise mit Hilfe von Pipettierautomaten oder Ink-Jet erfolgen. Beim Vermischen der Komponenten kann es zu einer Reaktion oder Fällung der Komponenten kommen. Mit Hilfe von Fällungmitteln wie Ammoniak wird gegebenenfalls eine Fällung herbeigeführt oder vervollständigt, so daß oft eine Suspension des gemischten Katalysatorvorläufermaterial vorliegt.

Da die Suspension eine geeignete Viskosität aufweisen sollte, um in ein Rohr des Rohrbündelreaktors eingebracht und verteilt werden zu können, so daß sich eine möglichst gleichmäßige und weitgehend haftfeste Verteilung des Katalysators oder Katalysatorvorläufers auf der Rohrinnenwand ergibt, kann, falls notwendig, die geeignete Viskosität der Suspenion wie vorstehend beschrieben mit weiteren Zusatzstoffen auf den gewünschten Wert gezielt eingestellt werden. Das Entnehmen der Suspension aus dem Reaktionsbehälter kann dabei beispielsweise mit Pipetten, die Verteilung im Rohr, wie nachstehend beschrieben, durch Verspritzen oder Versprühen erfolgen. Der Reaktionsbehälter kann dabei ganz oder teilweise geleert werden. Es können mehrere Reaktionsbehälter parallel betrieben werden, oder ein



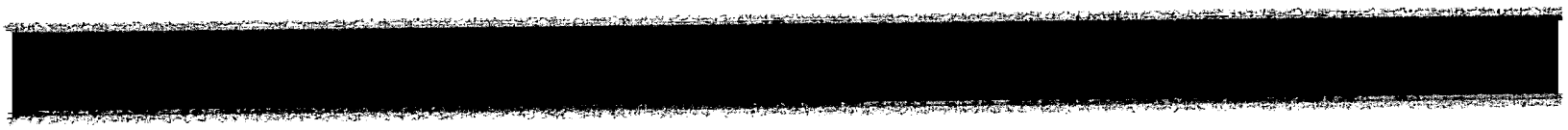
Reaktionsbehälter kann nach teilweisem Entleeren mit anderen Komponenten aufgefüllt werden, um zu einer veränderten Zusammensetzung zu gelangen.

Die Beschichtung mit den hergestellten Mischungen erfolgt, bevorzugt mittels eines Spritzverfahrens, auf verschiedene Teile eines insbesondere metallischen Rohrreaktors oder Wärmetauschers, insbesondere auf die Rohrinnenwände von (bevorzugt metallischen) Reaktionsrohren eines Rohrbündelreaktors mit einer 10 bis 2000 µm dicken Schicht, wobei im allgemeinen jedes Rohr mit einer Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet wird (zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammensetzung in mehreren Rohren eingesetzt werden).

Zur Überprüfung von Schichtdickeneffekten (wie Transporteffekten) können auch die gleichen Katalysatorzusammensetzungen mit unterschiedlichen Schichtdicken in unterschiedlichen Rohren aufgebracht werden.

In einer weiteren Variante der Erfindung werden Hilfsträger (bevorzugt metallische oder keramische Rohre) verwendet, die nach oder bevorzugt vor dem Einsetzen in die Reaktionsrohre eines Rohrbündelreaktors mit der flüssigen Mischung beschichtet worden sind.

Als Hilfsträger können dabei Röhren mit beliebigem Querschnitt eingesetzt werden. Vorzugsweise sind diese kreisförmig. Das Material der Hilfsträger kann frei gewählt werden, beispielsweise kann es sich um Hilfsträger aus Glas, Metall, Keramik wie Glaskeramik, Aktivkohlen, Graphit oder Sinterquarz handeln. Das Material kann dabei dicht gesintert oder porös sein. Die Röhren können dabei auch segmentiert sein in der Weise, daß sich parallel zur Rohrlängsachse mehrere Kanäle, vorzugsweise parallel zueinander, erstrecken. Der Querschnitt derartiger Röhren kann beispielsweise Speichenrad-ähnlich sein. Es können auch eine äußere Röhre und eine innere Röhre durch eine Mehrzahl durchgängiger Speichen verbunden sein.



Die Anzahl der Speichen kann dabei frei gewählt werden.

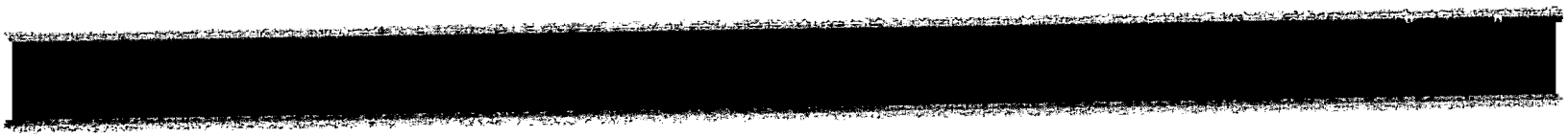
Als poröse Materialien können die Hilfsträger auch massiv sein, sofern sie vorzugsweise eine hohe Porosität aufweisen. Sie können beispielsweise aus Schäumen der vorstehend genannten Materialien aufgebaut sein. Die Massivkörper können eine beliebige geeignete Form aufweisen. Geeignete Formen sind beispielsweise Zylinder, Kegel, Scheiben, Blätter u.s.w.

Geeignete Hilfsträger werden beispielsweise von der Firma ROBU Glasfilter-Geräte GmbH, D-57644 Hattert, angeboten als Sinterfilter, von der Firma PoroCer Keramikmembranen GmbH, D-07629 Hermsdorf, angeboten als Rohrmembranen zur Crossflow-Filtration, von der Firma Tami Deutschland GmbH, D-07629 Hermsdorf/Thür., angeboten als Keramische Rohrmembranen für die Crossflow-Filtration und der Firma Hi-Tech Ceramics, a Vesuvius Group Company, Alfred, NY 14802, USA, angeboten als RETICEL ceramics. Natürlich können auch Produkte anderer Anbieter eingesetzt werden.

Beispiele poröser Metall-Hilfsträger sind Sintermetalle, Metallgewebe, -gestricke, -filze oder -netze. Gerade Metalle bieten in reaktionstechnischer Hinsicht im Hinblick auf ihre Wärmeleitfähigkeit große Vorteile, insbesondere, wenn große Wärmemengen abgeführt werden müssen oder eine exakte Temperaturkontrolle notwendig ist.

Geeignete poröse Aktivkohle- und Graphit-Hilfsträger sind bekannt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Arrays mit Hilfe derartiger Hilfsträger erfolgt vorzugsweise nach dem Verfahren f), wie es vorstehend beschrieben ist. Dabei werden die Hilfsträger vorzugsweise außerhalb des Körpers beschichtet und gegebenenfalls aufgeheizt. Nach dem Einbringen der so hergestellten Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers wird der gefüllte Körper

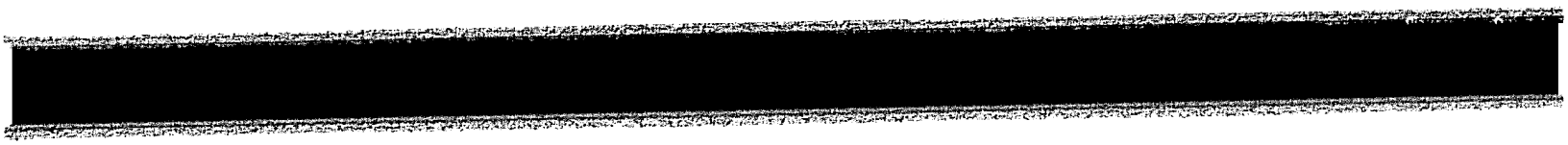


gegebenenfalls aufgeheizt, um die Katalysatoren zu trocknen und gegebenenfalls zu Sintern oder zu calcinieren. Die vorstehend beschriebenen Trägerkatalysatoren können dabei die Hilfsträger als Katalysatorträger aufweisen.

Nachstehend wird die Beschichtung der Körper beziehungsweise des bevorzugten Wärmetauschers näher erläutert.

Bei den mit der zuvor hergestellten flüssigen Mischung beschichteten Teilen des, bevorzugt metallischen, Wärmetauschers handelt es sich vorzugsweise um die Rohrinnenwände von, bevorzugt, metallischen Rohrbündelreaktoren. Die Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors können einen beliebigen Querschnitt aufweisen, weisen aber in der Regel einen runden und insbesondere kreisförmigen Querschnitt auf. Der Innendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,2 bis 70 mm, vorzugsweise 1 bis 25 mm, besonders bevorzugt 3 bis 10 mm. Der Rohrbündelreaktor kann bis zu 30 000 Reaktionsrohre oder mehr, bevorzugt 10 bis 20 000, besonders bevorzugt 100 bis 10 000 Reaktionsrohre enthalten, die in der Regel jeweils mit einer anders zusammengesetzten Beschichtung versehen werden.

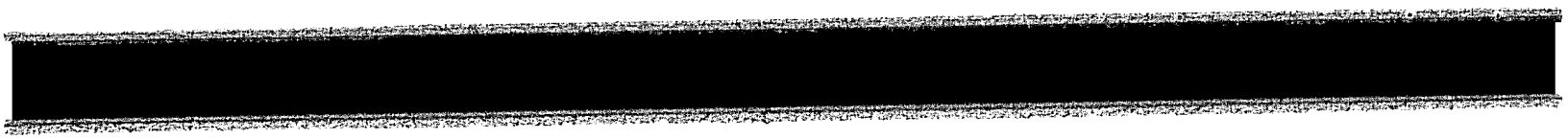
Die Beschichtung mit flüssigen Mischungen kann durch Schwämmeln, Schlickern, Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauchen aufgebracht werden. Weiterhin kann die Mischung in die einzelnen Rohre eingegossen und bei Drehzahlen zwischen 200 und 1000 U/min, vorzugsweise bei Drehzahlen zwischen 300 und 800 U/min, geschleudert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Beschichtungen auf die Innenseite der Reaktionsrohre durch das Aufspritzen der oben genannten flüssigen Mischung hergestellt. Das aufgespritzte Mischungsmaterial preßt sich dabei in die Rauhigkeiten der Untergrundoberfläche ein, wobei Luftblasen unter der Beschichtung verhindert werden. Dabei kann die eingesetzte Mischung vollständig auf der besprühten Innenseite haften. Es kann aber auch, insbesondere bei geringerer Haftung und/oder niedriger Viskosität der Mischung ein Teil der Mischung durch Herabtropfen wieder ausgetragen werden. Die zu beschichtenden



Hilfsträger, z.B. in Form von Innenrohren können vollständig oder nur teilweise beschichtet werden. Dabei können insbesondere der jeweilige Reaktorrohreingang und Reaktorrohrausgang durch eine geeignete Vorrichtung von der Beschichtung ausgespart werden, um später autretende Dichtungsprobleme mit den anzuschließenden Zuführungs- undAbführungsvorrichtungen für das Fluid zu verhindern. Bewährt hat sich auch eine Beschichtung, bei der die Mischung in das vorgeheizte Rohr aufgespritzt wird oder diese Mischung durch Tauchung in das vorgeheizte Rohr eingebracht wird. Dazu wird der metallische Grundkörper vor dem Aufspritzen der Suspension auf 60 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C und besonders bevorzugt 200 bis 300°C vorgeheizt und bei dieser Temperatur mit der eingangs beschriebenen Mischung beschichtet. Dabei wird ein Großteil der flüchtigen Bestandteile der Mischung verdampft und eine vorzugsweise 10 bis 2000 µm, besonders bevorzugt 20 bis 500 µm dicke Schicht der katalytisch aktiven Metalloxide auf dem bevorzugt metallischen Grundkörper gebildet. Diese Art der Herstellung kann z.B. wie in DE-A-2 510 994 beschrieben erfolgen mit der Variante, daß die Mischung nicht auf einen vorerhitzten Träger, sondern auf einen vorerhitzten bevorzugt metallischen Grundkörper aufgetragen wird.

Zur Erzielung besonders dicker Schichten oder besonders homogener Beschichtungen kann die Beschichtung der Reaktionsrohre auch mehrfach hintereinander durchgeführt werden. Dabei können zwischen den einzelnen Beschichtungen eines Reaktionsrohres getrennte Trocknungs- und/oder Calcinier- und/oder Sinterschritte zwischengeschaltet werden. Die Innenwandbeschichtung wird im Falle des Spritzens vorteilhaft mit Hilfe einer oder mehrerer Sprühlanzen, vorzugsweise mit einer oder mehreren beweglichen Sprühlanzen durchgeführt. Dabei wird die Sprühlanze während des Sprühvorgangs z.B. mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung mit einer definierten konstanten oder variierenden Geschwindigkeit durch das zu beschichtende Rohr gezogen.

Die Dicke der aufgetragenen Schicht nach Trocknung und gegebenenfalls

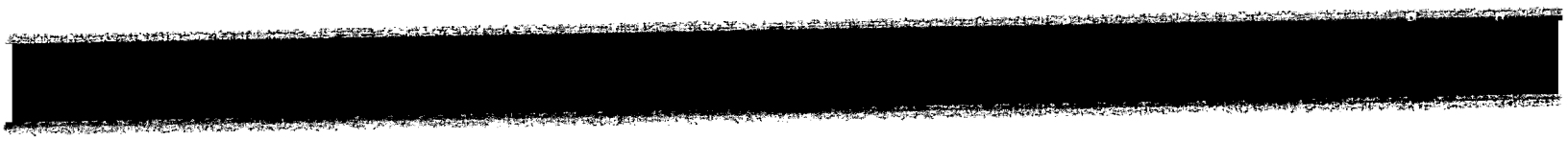


Calcinierung oder Sinterung beträgt vorzugsweise 10 bis 2000 µm, besonders bevorzugt 20 bis 500 µm.

Zusätzlich kann vor der Beschichtung auf dem Innenrohr zuerst ein Haftvermittler und anschließend auf diesem Haftvermittler eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht aufgetragen werden. Durch den Haftvermittler kann die Anhaftung der katalytisch wirkenden Deckschicht auf dem Innenrohr erhöht werden. Außerdem können bei Verwendung eines Haftvermittlers die Standzeiten verlängert werden. Geeignete Haftvermittler sind vorstehend beschrieben.

Darüber hinaus kann die Haftung der katalytischen Schicht durch eine chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung des Innenrohres vor der Beschichtung erhöht werden. Bei einer chemischen Vorbehandlung können die Innenrohre z.B. mit Laugen oder bevorzugt mit Säuren gebeizt werden. Weiterhin kann z.B. das Innenrohr durch Strahlen mit einem trockenen Strahlmedium, insbesondere Korund oder Quarzsand aufgerauht werden, um die Haftung zu unterstützen. Darüber hinaus haben sich auch Reinigungsmittel bewährt, die eine Suspension von harten Teilchen, z.B. Korund, in einer Dispersionsflüssigkeit darstellen.

Darüber hinaus kann die Beschichtung auf dem vorzugsweise metallischen Innenrohr die Bestandteile Hilfträger und eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht umfassen, wie dies beispielsweise in der DE-A- 19 600 685 beschrieben ist. Dabei weist der Hilfsträger bevorzugt eine äußere Form auf, die der Geometrie der zu beschichtenden Oberfläche zumindest im wesentlichen entspricht. Als Hilfsträger kommen dabei beispielsweise metallische oder keramische Körper in Frage, z.B. Geflechte aus Draht oder Rohre aus Metall oder Keramik. Dabei ist mindestens der Hilfsträger und bevorzugt nur der Hilfsträger mit der katalytisch wirkenden Deckschicht beschichtet und der beschichtete Hilfsträger im gesamten

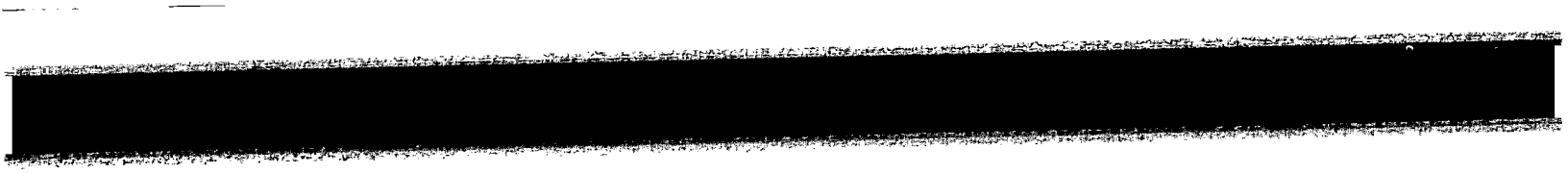


Reaktionsinnenrohr oder bevorzugt in einem Teil des Reaktionsinnenrohres angeordnet. Bei dieser Rohr-im-Rohr-Anordnung kann das Außenrohr beispielsweise an einem Ende eine Verjüngung aufweisen, um ein Herausfallen des Innenrohres zu verhindern, am anderen Ende können die überstehenden Innenrohre beispielsweise durch Federn oder ein federndes Material in das Außenrohr gedrückt werden.

Das besondere an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß jeder Hilfsträger in dem verwendeten Rohrbündelreaktor im allgemeinen eine andere Zusammensetzung oder auch eine andere Schichtdicke der katalytischen Beschichtung aufweist. Darüber hinaus können die beschichteten Hilfsträger leicht gegen andere Hilfsträger mit anderen Beschichtungen ausgetauscht werden. Beispielsweise kann durch eine geeignete Reaktorkonstruktion (Vorsehen von Absperrventilen usw.) ein Wechsel einzelner Hilfsträger während des Betriebs des Reaktors möglich sein.

Beim Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors unter Vakuum oder unter einer definierten Gasatmosphäre auf Temperaturen von 20 bis 1500°C, bevorzugt 60 bis 1000°C, besonders bevorzugt 200 bis 600°C, ganz besonders bevorzugt 250 bis 500°C wird die zuvor aufgetragene Beschichtung durch Trocknen vom bevorzugt wäßrigen Lösungsmittel befreit. Bei erhöhter Temperatur kann darüber hinaus eine Versinterung oder Calcinierung der die Beschichtung bildenden Teilchen stattfinden. Bei diesem Prozess wird in der Regel die eigentliche katalytisch wirksame Beschichtung erhalten.

Zur Temperaturregelung sind die Reaktionsrohre bevorzugt von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise von einer Salzschmelze oder von flüssigem Metall wie Ga oder Na umgeben. Dabei wird das flüssige Wärmeträgermedium bevorzugt an einander gegenüberliegenden Stellen des Rohrbündelreaktors zu- und abgeführt, z.B. mittels einer Pumpe, um es anschließend zwecks Wärmeab- oder Wärmeaufnahme über einen (z.B. luftgekühlten) Wärmetauscher zu führen. Das Wärmeträgermedium sorgt zum einen dafür, daß die Temperatur für die Trocknung,



für die sich eventuell anschließende Sinterung der Beschichtung und für die anschließende Fluidphasentestreaktion in den Reaktionsrohren eingestellt wird. Zum anderen wird durch das Wärmeträgermedium die bei der anschließenden Testreaktion anfallende Wärmemenge abgeführt und damit entlang der Katalysatorbeschichtung die Bildung sogenannter heißer Flecken (Hot Spots), in denen lokal eine höhere Temperatur herrscht als in der übrigen Katalysatorbeschichtung, unterdrückt.

Diese Art der Reaktionsführung sorgt dafür, daß die bei der Reaktion auftretende Wärme hervorragend abgeführt wird, so daß praktisch kein Hot-Spot mehr auftritt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der zwischen den Reaktionsrohren befindliche Raum mit einem festem Material, vorzugsweise einem Metall oder mit einer festen Metallegierung ausgefüllt. In diesem Fall geht der Rohrbündelraktor in einen wie vorstehend beschriebenen Materialblock, insbesondere Metallblock mit Kanälen bzw. Bohrungen über. Dabei entspricht der Innendurchmesser der Bohrungen dem Innendurchmesser der Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors.

Es ist auch möglich, unterschiedliche Heterogenkatalysatoren in Form von Vollkontakten oder Trägerkatalysatoren nach bekannten, beispielsweise kombinatorischen Verfahren, mit vorbestimmter Zusammensetzung herzustellen und jeweils eines oder mehrere vorbestimmte Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers oder in diese einzuführende Röhren beziehungsweise Hilfsträger mit jedem dieser vorgefertigten Heterogenkatalysatoren zu beschicken. Dabei können die bekannten Arten von Formkörpern verwendet werden. Für jedes Einzelrohr ist es möglich, die Schütthöhe oder den Inertgehalt einer Schüttung zu variieren oder andere Schüttungsparameter einzustellen. Es können so mit den Trägerkatalysatoren gefüllte Röhren, die gegen das Herausfallen gesichert sind, in den eigentlichen Rohrbündelreaktor eingebracht werden. Dies läßt den einfachen



Austausch einzelner Katalysatorfüllungen zu.

Die Testung der Katalysatoren erfolgt durch Umsetzung von fluiden Reaktanten oder Reaktionsgemischen, die in der Regel flüssig oder bevorzugt gasförmig vorliegen. Vorzugsweise erfolgt die Testung von Oxidationskatalysatoren durch parallele oder hintereinander erfolgende Beaufschlagung einzelner, mehrerer oder aller Rohre des beschichteten Rohrbündelreaktors mit einer Gasmischung aus einem oder mehreren gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten organischen Edukten (z.B. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden etc.), Sauerstoffhaltigem Gas (z.B. Luft, O_2, N_2O, NO, NO_2, O_3) und/oder z.B. H_2, und gegebenenfalls einem Inertgas, z.B. Stickstoff oder einem Edelgas, bei Temperaturen von 20 bis 1200°C, bevorzugt bei 50 bis 800°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 600°C, wobei mittels einer geeigneten Vorrichtung die parallel oder hintereinander erfolgende getrennte Abführung der jeweiligen Gasströme der einzelnen, mehrerer oder aller Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors sichergestellt wird.

Durch die in der Regel unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors wird beispielsweise ein Gasgemisch aus z.B. einem Sauerstoff enthaltenden Gas (z.B. Luft, O_2, N_2O, NO, NO_2, O_3) und/oder H_2 und dem umzusetzenden organischen Edukt (bespielsweise Propen oder o-Xylol) geleitet. Neben den genannten gasförmigen Stoffen können auch noch weitere gasförmige Stoffe, wie Cl- oder P-haltige Stoffe zugegen sein. Dabei kann die Gasmischung nacheinander durch die einzelnen Reaktorrohre geleitet werden. In der bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Durchleitung der Gasmischung durch die Reaktionsrohre in der Weise, daß alle Rohre gleichzeitig von der Gasmischung durchströmt werden. Dabei kann während des Hochfahrens der Reaktion, d.h. während der Aktivierungszeit der katalytischen Beschichtungen die Zusammensetzung des Feeds, die Temperatur des Wärmetauschermediums beziehungsweise des Reaktionsrohres, die Verweilzeit des Feeds und/oder der Druck des Gesamtgases im Rohrbündelreaktor verändert werden. Die das jeweilige



Reaktionsrohr verlassenden Produktgase, die durch Umsetzung der eingesetzten Reaktionsgase entstehen, werden im allgemeinen separat, aber gegebenenfalls auch zusammengefaßt abgeleitet und, z.B. hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, mittels diverser Sonden beziehungsweise Analyseverfahren analysiert.

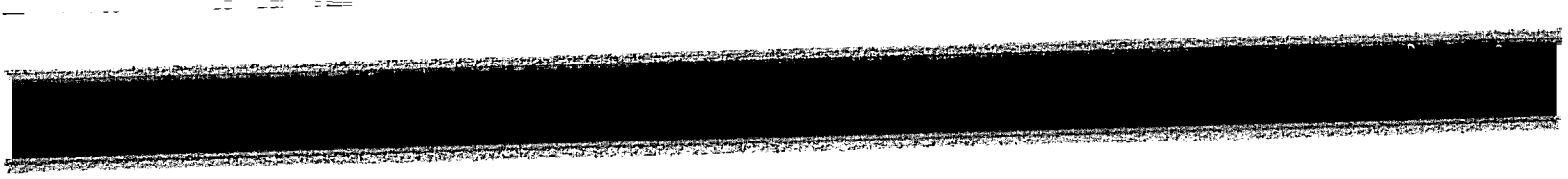
Die Beaufschlagung des beschichteten Rohrbündelreaktors mit der genannten Gasmischung kann auch direkt nach der Suspensionsbeschichtung erfolgen (unter Auslassen des Trocknens und Sinterns oder Calcinierens), wobei in diesem Fall der Trocknungs- und eventuell anschließende Sinterprozess unter dem genannten Gasgemisch stattfindet. Dabei kann sich die Zusammensetzung der Innenrohrbeschichtung ändern. Insbesondere können oxidische Beschichtungen unter stark reduzierenden Bedingungen ihren Sauerstoff teilweise oder völlig abgeben oder unter stark oxidierenden Bedingungen Sauerstoff in ihre Struktur aufnehmen.

Die Zuleitung einer konstanten Gasmischung zu den einzelnen, unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors kann z.B. über eine auf den Rohrbündelreaktor im wesentlichen gasdicht aufsetzbare Gasversorgungshaube erfolgen.

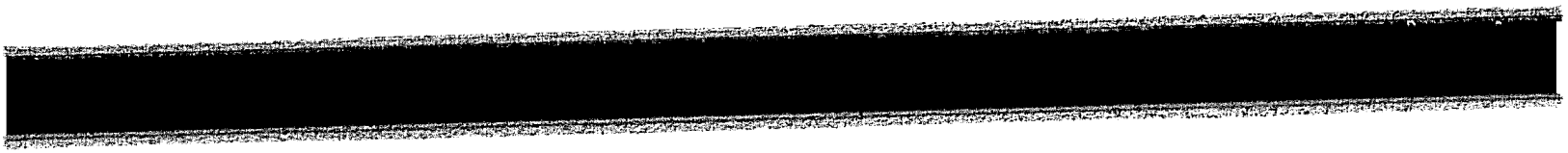
Die Vermischung der eingesetzten Gase kann vor der Zuleitung in die Gasversorgungshaube oder erst in dieser, z.B. mit Hilfe eines statischen Mischers, erfolgen.

Die Ableitung der einzelnen Reaktionsgase kann über eine auf den Rohrbündelreaktor im wesentlichen gasdicht aufgesetzte Vorrichtung erfolgen, wobei die einzelnen Reaktionsgase der einzelnen mehrerer oder aller Reaktionsrohre separat abgeleitet und über eine Ventilschaltung anschließend separat analysiert werden.

Eine andere Art, die einzelnen Abgase der jeweiligen im allgemeinen unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre separat abzuleiten, besteht in einer z.B.



computergesteuert mechanisch bewegten "Schnüffelvorrichtung" mit einer Schnüffelleitung für das zu entnehmende Gas, die im wesentlichen automatisch auf, in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres positioniert wird und anschließend eine Reaktionsgasprobe entnimmt. Die Positionierung und Entnahme des jeweiligen Reaktionsgases wird dabei bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß nur das eigentliche, später zu analysierende Reaktionsgas und kein zusätzliches Fremdgas von außen in die Schnüffelleitung gelangt. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrichtung auf dem Reaktionsrohrende erfolgt, so ist eine im wesentliche gasdichte Anbringung der Schnüffelleitung auf dem Reaktionsrohrende, z.B. durch Andrücken der Schnüffelvorrichtung auf die Stirnseite des Rohrreaktors, von Vorteil. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrichtung in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erfolgt, so ist es vorteilhaft, die Reaktionsgase über einen in der Schnüffelleitung eingestellten Unterdruck in der Weise in die Schnüffelvorrichtungen zu saugen, daß die Menge der angesaugten Reaktionsgase so begrenzt ist, daß keine zusätzlichen Fremdgase in die Schnüffelleitung hineingesaugt werden. Als besonders vorteilhaft hat es sich im Fall der Positionierung der Schnüffelleitung in den Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erwiesen, wenn das Ende der Schnüffelleitung in der Weise verjüngt ist, daß durch das Einstecken der Schnüffelleitung in das Ende des jeweiligen Reaktionsrohres eine im wesentlichen gasdichte Abdichtung der aus dem betreffenden Reaktionsrohr austretenden Reaktionsgase gegen den Außenraum gewährleistet ist. Nach erfolgter Entnahme von Reaktionsgas aus dem betrachteten Reaktionsrohr des Rohrbündelreaktors wird die Schnüffelvorrichtung - vorzugsweise automatisch - auf, in oder über einem anderen, in der Regel dem nächstgelegenen Ausgang eines weiteren Reaktionsrohres positioniert, um dort die nächste Gasentnahme zu bewerkstelligen. Auf diese Art und Weise können alle Abgase der Reaktionsrohre für eine Probenahme separat angefahren und anschließend analysiert werden. Es ist nicht nur möglich, daß die Positionierung auf, in oder über dem Reaktionsrohrausgang bewegt wird und der Rohrbündelreaktor feststeht, sondern die Schnüffelleitung kann während der Positionierung feststehen und der



Rohrbündelreaktor entsprechend bewegt werden. Während der Positionierung können auch sowohl die Schnüffelvorrichtung als auch der Rohrbündelreaktor eine Bewegung erfahren. In einer bevorzugten Verfahrensvariante bleibt der Rohrbündelreaktor unverändert und nur die Schnüffelvorrichtung wird während der Positionierung über oder auf die jeweiligen Reaktionsrohrenden bewegt. In einer anderen bevorzugten Verfahrensvariante erfährt der Rohrbündelreaktor während der Positionierung eine Drehbewegung um seine Achse, während die Schnüffelleitung bei einer Positionierung über den jeweiligen Reaktionsrohrenden eine lineare Bewegung in Richtung zur Drehachse des Rohrbündelreaktors durchführt, während bei einer Positionierung auf den jeweiligen Reaktionsrohrenden die Schnüffelvorrichtung eine zusätzliche Bewegung parallel zur Reaktorachse durchführt. Es können auch mehrere Schnüffelvorrichtungen gleichzeitig für die Probenahme der verschiedenen Reaktionsgase eingesetzt werden. Zudem kann auch eine Probenahme mehrerer zusammengefaßter Rohre erfolgen.

In analoger Weise, wie die Gasabführung über sogenannte Schnüffelleitungen erfolgt, kann auch als Alternative zur Gasversorgungshaube die Gaszuleitung über ein solches Prinzip erfolgen, wobei eine sequentielle Testung der einzelnen Rohre erfolgt. Dabei muß natürlich die Abgasschnüffelleitung synchron zur Frischgaszuführungsleitung positioniert werden.

Das Screening der katalytischen Performance der einzelnen katalytischen Beschichtungen der einzelnen Reaktionsrohre kann durch chemische Analyse der jeweiligen Gasströme mittels geeigneter, an sich bekannter Methoden erfolgen. Die aus den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors einzeln abgeleiteten Gasströme werden dabei z.B. mittels geeigneter Vorrichtungen z.B. über Gaschromatographie mit FID und/oder WLD als Detektor, oder z.B. mittels Massenspektrometrie einzeln auf ihre Zusammensetzung analysiert. Dabei wird die erhaltene Gaszusammensetzung insbesondere hinsichtlich ihres relativen Gehaltes an gewünschtem Produkt beziehungsweise an verschiedenen gewünschten Produkten

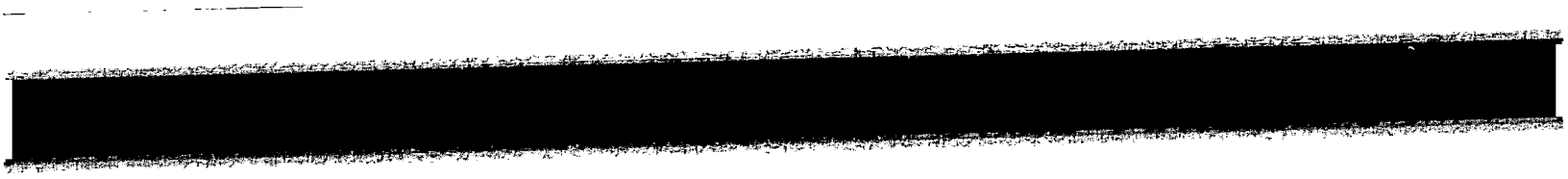


analysiert und die erhaltenen Konzentrationen in Relation zum umgesetzten Edukt gesetzt, wobei sich Werte für die jeweiligen Umsätze (Aktivität) und Produktselektivitäten ergeben. Dabei ist es in vielen Fällen nützlich, die Produktselektivitäten der einzelnen Katalysatoren über einen längeren Zeitraum von im allgemeinen Stunden bis mehreren Wochen zu messen. Bei der Selektion der für die jeweilige Reaktion geeignetsten Katalysatorbeschichtung kann es, um die Zahl der Gasanalysen zu beschränken, nützlich sein, die Wiederholungsmessungen nur noch an Gaszusammensetzungen von ausgewählten Reaktorrohren zu bestimmen, die eine gewünschte Grenzkonzentration oder Grenzselektivität an bestimmten Produkten überschreiten.

Nach dem katalytischen Test können die aufgebrachten katalytischen Innenbeschichtungen entfernt werden, so daß der erhaltene Rohrbündelreaktor wieder einer erneuten katalytischen Beschichtung zugänglich ist.

Die Katalysatorbeschichtungen können dadurch erneuert werden, daß die alte katalytisch wirkende Deckschicht der Beschichtung zumindest im wesentlichen abgetragen wird und eine neue katalytisch wirkende Beschichtung durch Schwämmeln, Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauchen aufgebracht wird. Zweckmäßigerweise wird man dasselbe Beschichtungsverfahren wählen, mit dem die zuvor entfernte katalytische Beschichtung aufgebracht worden ist. Das Abtragen der alten katalytisch wirkenden Deckschicht der Beschichtung kann insbesondere durch Strahlen mit einem Strahlmedium, z.B. Korund, Siliciumcarbid, feinem Sand oder dergleichen, auf einfache Weise geschehen. Alternativ hat sich auch eine Behandlung mit Wasserdampf oder die Verwendung von chemischen Abtragemethoden bewährt.

Eine effiziente Methode zur Entfernung der Innenbeschichtungen - beispielsweise nach der Katalysatortestung - stellt der Einsatz von Bürsteneinrichtungen, z.B. analog einer Flaschenbürste, in der Regel in Verbindung mit den beschriebenen



Reinigungsmitteln dar. Bevorzugt ist die Entfernung der Innenbeschichtungen auf zumindest weitgehend automatisiertem Wege.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann leicht in automatisierter Form von Robotern durchgeführt werden. Eine Beschichtung von Rohren mit dem Katalysator gewährleistet eine optimale Strömung des Fluids, verursacht nur geringen Druckverlust und verhindert Verstopfungen in den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors.

Die räumliche Trennung und eindeutige Zuordnung der getesteten Beschichtungen bietet den Vorteil, mit einem Apparat (Rohrbündel) gleichzeitig eine im allgemeinen der Anzahl an Rohren entsprechende Anzahl an Materialien parallel mit reduziertem Kosten- und Zeitaufwand testen zu können.

Weiterhin bietet der Rohrbündelreaktor im Vergleich zu anderen Systemen, z.B. Lochplatten, CVD-Arrays, usw. den Vorteil, möglichst nahe an einem technischen Prozeß (scale-up-Fähigkeit bleibt erhalten) zu testen. Es kann sehr schnell und kostengünstig eine technisch relevante Optimierung durchgeführt werden, insbesondere auch, weil eine Vielzahl von Katalysatoren parallel/gleichzeitig unter gleichen Bedingungen getestet werden kann.



Patentansprüche

1. Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.

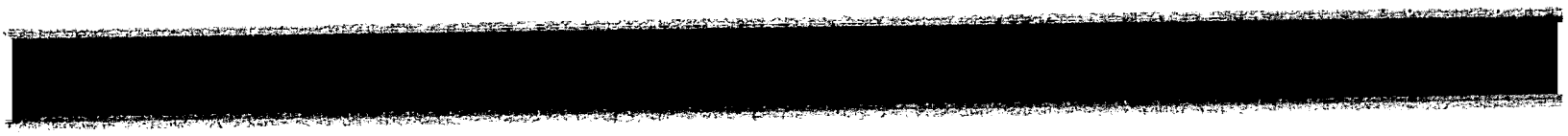
2. Array nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren anorganische Heterogenkatalysatoren sind.

3. Array nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher ist und die Kanäle Rohre sind, oder der Körper ein Block aus einem Massivmaterial ist, der die Kanäle aufweist.

4. Array nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer sind und als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vorliegen.

5. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

 a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,



a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und

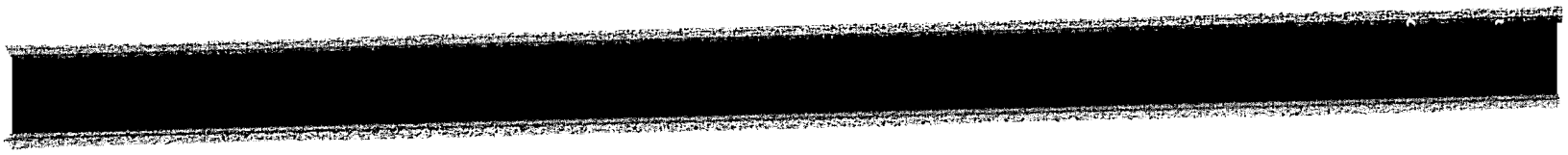
a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenen-falls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

6. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösun-



gen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusam-mensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und

b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calci-nieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

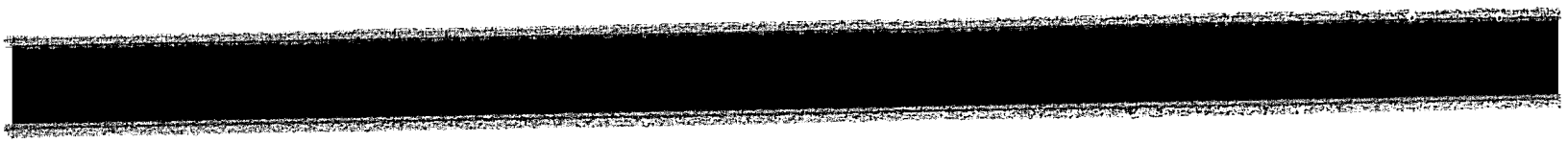
7. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,



c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysa-tor- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

c6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenen-falls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysator-vorläufer.

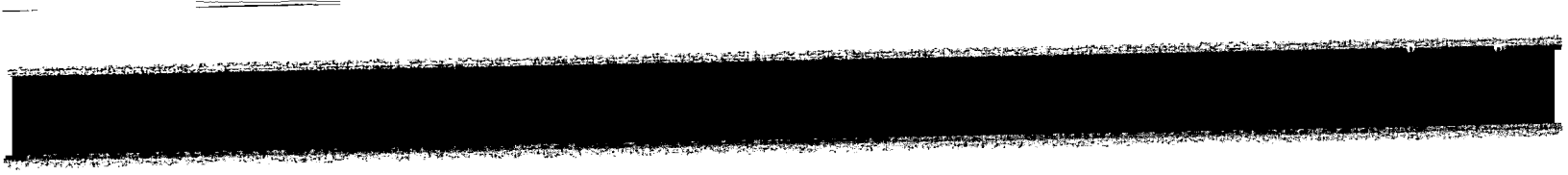
8. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder



einer oder mehrerer der Mischungen,

d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere Kanäle des Körpers, bis die in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calci-nieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Kanäle des Körpers vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle oder durch Aufbringen einer Haftschicht vergrößert wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,

e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.



e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysator-vorläufer.

11. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der in Anspruch 6 oder 8 definierten Art außerhalb des Körpers,

f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,

f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zumindest im wesentlichen entspricht.

13. Array, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 12.



14. Verfahren zur Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der Katalysatoren in einem Array nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 13, umfassend die folgenden Schritte:

g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,

g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,

g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch Kanäle des Körpers,

g4) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,

g5) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,

g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergebnisse mehrerer Analysen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt g2) die Schritte g3) bis g6) nacheinander für mehrere unterschiedliche fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils ein Spülschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend der Körper auf eine zweite Umsetzungstemperatur temperiert werden kann und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder



Gasgemisch handelt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Umsetzung um eine Gasphasenoxidation handelt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Reaktionsgemisch eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Katalysatorträger im Körper vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschicht vergrößert wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12 und 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren automatisiert erfolgt.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J19/00 B01J8/06 B01J35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 32208 A (TECHNOLOGY LICENSING CO L L C ;WILLSON RICHARD COALE III (US)) 4 September 1997 see figure 2; examples 2,16,17	1-8, 10-17,20
Y		9,19
Y	EP 0 570 842 A (BASF AG) 24 November 1993 see claim 1	9,19
A	EP 0 704 241 A (CORNING INC) 3 April 1996	
A	EP 0 682 982 A (PFEFFERLE WILLIAM C) 22 November 1995	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 June 1999	11/06/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thion, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte...ational Application No
PCT/EP 99/00902

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9732208 A	04-09-1997	AU 1967997 A	16-09-1997
		CA 2247259 A	04-09-1997
		EP 0883806 A	16-12-1998
EP 0570842 A	24-11-1993	DE 4216846 A	25-11-1993
		DE 59303406 D	19-09-1996
		US 5413975 A	09-05-1995
EP 0704241 A	03-04-1996	JP 8243354 A	24-09-1996
EP 0682982 A	22-11-1995	CA 2151656 A	14-12-1996
		US 5466651 A	14-11-1995
		CA 2077190 A	20-03-1993
		CA 2149471 A	19-11-1995
		EP 0558501 A	08-09-1993
		EP 0701093 A	13-03-1996
		JP 8052356 A	27-02-1996
		JP 8082420 A	26-03-1996
		JP 6501877 T	03-03-1994
		WO 9306347 A	01-04-1995
		US 5051241 A	24-09-1991
		US 5440872 A	15-08-1995
		US 5342591 A	30-08-1994
		US 5376345 A	27-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00902

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J19/00 B01J8/06 B01J35/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 32208 A (TECHNOLOGY LICENSING CO L L C ;WILLSON RICHARD COALE III (US)) 4. September 1997 siehe Abbildung 2; Beispiele 2,16,17	1-8, 10-17,20
Y	---	9,19
Y	EP 0 570 842 A (BASF AG) 24. November 1993 siehe Anspruch 1	9,19

A	EP 0 704 241 A (CORNING INC) 3. April 1996	

A	EP 0 682 982 A (PFEFFERLE WILLIAM C) 22. November 1995	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Juni 1999	11/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thion, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. ...tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00902

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9732208 A	04-09-1997	AU 1967997 A	16-09-1997
		CA 2247259 A	04-09-1997
		EP 0883806 A	16-12-1998
EP 0570842 A	24-11-1993	DE 4216846 A	25-11-1993
		DE 59303406 D	19-09-1996
		US 5413975 A	09-05-1995
EP 0704241 A	03-04-1996	JP 8243354 A	24-09-1996
EP 0682982 A	22-11-1995	CA 2151656 A	14-12-1996
		US 5466651 A	14-11-1995
		CA 2077190 A	20-03-1993
		CA 2149471 A	19-11-1995
		EP 0558501 A	08-09-1993
		EP 0701093 A	13-03-1996
		JP 8052356 A	27-02-1996
		JP 8082420 A	26-03-1996
		JP 6501877 T	03-03-1994
		WO 9306347 A	01-04-1995
		US 5051241 A	24-09-1991
		US 5440872 A	15-08-1995
		US 5342591 A	30-08-1994
		US 5376345 A	27-12-1994

[redacted]